

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών
Εργαστήριο Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ηλεκτροχημικές διεργασίες κατά τη λειτουργία υπογείων
ηλεκτρικών δικτύων υψηλής τάσης συνεχούς ρεύματος**

Νεφέλη Καμαρινοπούλου
Επιβλέπων Καθηγητής: Αντώνης Καραντώνης

Σεπτέμβριος 2019

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	7
1. 1 Δίκτυα συνεχούς ρεύματος υψηλής τάσης (HVDC).....	7
1. 2 Κινητική ηλεκτροδιακών δράσεων.....	9
1. 3 Έλεγχος του δυναμικού του ηλεκτροδίου.....	13
1. 3. 1 Δυναμική του συστήματος.....	16
1. 3. 2 Προσδιορισμός της μη αντισταθμιζόμενης πτώσης τάσης.....	16
1. 4 Ηλεκτρόδιο χαλκού.....	24
1. 4. 1 Ανοδική λειτουργία.....	24
1. 4. 2 Καθοδική λειτουργία.....	26
1. 5 Διπολικά ηλεκτρόδια.....	26
1. 6 Επιλογή τοποθεσίας εγκατάστασης ηλεκτροδίων γείωσης.....	29
1. 7 Λειτουργία γείωσης με ηλεκτρικό παλμό.....	29
1. 7. 1 Δευτεροταγής κατανομή ρεύματος.....	30
1. 7. 2 Ρεύμα και υπέρταση στη γείωση υπό την επίδραση ηλεκτρικού παλμού.....	32
Πειραματικές Διατάξεις και Μέθοδοι.....	37
2. 1 Εύρεση κινητικών παραμέτρων.....	37
2. 2 Ανοδική οξείδωση χαλκού σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος.....	38
2. 2. 1 Διάταξη με επίπεδο κελί (Flat Cell).....	38
2. 2. 2 Διάταξη με ανοικτό δοχείο.....	39
2. 3 Επίδραση καθόδου χαλκού σε μεταλλικό υλικό.....	41
Πειραματικά Αποτελέσματα.....	42
3. 1 Ηλεκτροχημική συμπεριφορά ηλεκτροδίου χαλκού σε όξινο περιβάλλον.....	42
3. 2 Ηλεκτροχημική συμπεριφορά ηλεκτροδίου χαλκού σε αλκαλικό περιβάλλον.....	46
3. 3 Ηλεκτροχημική συμπεριφορά ανοξείδωτου χάλυβα σε όξινο περιβάλλον.....	49
3. 4 Ηλεκτροχημική συμπεριφορά ανοξείδωτου χάλυβα σε αλκαλικό περιβάλλον.....	52
3. 5 Ηλεκτροχημική συμπεριφορά ηλεκτροδίου χαλκού σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος.....	53
3. 5. 1 Ποιοτικές παρατηρήσεις σε όξινο περιβάλλον.....	53
3. 5. 2 Ποιοτικές παρατηρήσεις σε ουδέτερο περιβάλλον.....	55
3. 5. 3 Ρυθμός διάλυσης ηλεκτροδίου χαλκού σε όξινο περιβάλλον.....	57
3. 5. 4 Ρυθμός διάλυσης ηλεκτροδίου χαλκού σε ουδέτερο περιβάλλον.....	59

3. 6 Επίδραση καθόδου χαλκού σε μεταλλικό αντικείμενο	61
Συμπεράσματα.....	66
Βιβλιογραφία.....	68

Ευχαριστίες

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή Καραντώνη Αντώνη για την ευκαιρία που μου έδωσε να εκπονήσω υπό την επίβλεψή του τη διπλωματική μου εργασία. Μέσω της διαδικασίας αυτής αποκόμισα πολλές εμπειρίες τόσο σε γνωστικό όσο και κοινωνικό επίπεδο. Επιπλέον, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τη συνεχή διαθεσιμότητα και την προθυμία του να βοηθήσει ανά πάσα στιγμή.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου της ηλεκτροχημείας, τον Ιωάννη Αντωνόπουλο και τον Δημήτρη Ζουράρη, όπως επίσης και το επίτιμο μέλος, το Γιώργο Στέφα, για την πολύτιμη βοήθειά τους καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Οι γνώσεις και οι συμβουλές τους υπήρξαν καθοριστικές για την εξέλιξη της διπλωματικής μου εργασίας.

Ολοκληρώνοντας τον κύκλο σπουδών μου θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την ανιδιοτελή στήριξη που μου παρείχαν.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η λειτουργία υπογείων γειώσεων δικτύων συνεχούς ρεύματος υψηλής τάσης (HVDC). Αναλύεται η συμπεριφορά μίας μεταλλικής γείωσης υπό την επίδραση ενός παλμού ρεύματος υψηλής τάσης μικρής διάρκειας με βάση τη δευτεροταγή κατανομή ηλεκτρικού ρεύματος. Από την ανάλυση αυτή προκύπτει ότι το μέταλλο αποκτά πρακτικά ακαριαία το δυναμικό λειτουργίας του, δηλαδή λειτουργεί υπό σταθερό δυναμικό καθ' όλη τη διάρκεια του παλμού του ρεύματος. Προκειμένου να διερευνηθεί πειραματικά η λειτουργία μίας γείωσης υπό συνθήκες ρεύματος υψηλής έντασης αναλύεται η μέθοδος διακοπόμενου ρεύματος για τη διόρθωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου. Στη συνέχεια, γίνεται κινητική μελέτη ώστε να διαπιστωθεί η καταλληλότητα των ηλεκτροδίων χαλκού ως ηλεκτρόδια γείωσης σε δίκτυα HVDC. Επιπλέον, διερευνάται η εναλλακτική πιθανότητα χρήσης ηλεκτροδίου ανοξείδωτου χάλυβα στα εν λόγω δίκτυα έναντι του ηλεκτροδίου χαλκού. Η πειραματική μεθοδολογία εφαρμόζεται σε ηλεκτροχημική διάταξη τριών ηλεκτροδίων σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα διαφορετικών pH, με χρήση της μεθόδου του διακοπόμενου ρεύματος για τη διόρθωση του δυναμικού. Σε επόμενο στάδιο, μελετώνται οι επιπτώσεις της ανοδικής λειτουργίας του χαλκού ως ηλεκτρόδιο γείωσης στο ίδιο το ηλεκτρόδιο, καθώς και η επίδραση της καθοδικής λειτουργίας του σε μεταλλικά υλικά πλησίον αυτής. Ειδικότερα, η απόκριση των ηλεκτροδίων χαλκού και ανοξείδωτου χάλυβα εξετάζεται σε ελαφρώς όξινο (pH 5.8) και σε αλκαλικό (pH 13.8) περιβάλλον, όπου διαπιστώνεται η καταλληλότητα και των δύο για χρήση ως ηλεκτρόδια γείωσης σε δίκτυα HVDC, με τον χάλυβα να επιδεικνύει καλύτερη απόκριση από το χαλκό σε όξινο περιβάλλον. Επιπλέον, εξακριβώνονται οι μηχανισμοί οξείδωσης του χαλκού και του νερού κατά την ανοδική λειτουργία των ηλεκτροδίων και της αναγωγής του υδρογόνου κατά την καθοδική. Καθώς στο ηλεκτρόδιο χαλκού σε ελαφρώς όξινο περιβάλλον, δεν παρατηρείται η ηλεκτρόλυση του νερού σε τιμές δυναμικού έως και 2V, επιχειρείται η μελέτη του συστήματος σε υψηλότερες τιμές δυναμικού και ρεύματος, όπου διαπιστώνεται ότι η μόνη αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια είναι η οξείδωση του χαλκού. Η μελέτη αυτή γίνεται σε διάταξη δύο ηλεκτροδίων εφαρμόζοντας πυκνότητες ρεύματος αντίστοιχες με τις πυκνότητες ρεύματος λειτουργίας. Έχοντας επιβεβαιώσει την ηλεκτρόλυση του νερού στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια του χαλκού κατά την ανοδική λειτουργία του σε αλκαλικό pH και την οξείδωση του χαλκού σε όξινο pH, ποσοτικοποιείται ο ρυθμός διάλυσης αυτού σε όξινο (pH 3.5) και ουδέτερο (pH 7) περιβάλλον, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Τέλος, διερευνάται η απόκριση χαλύβδινων ράβδων, μία καθαρής επιφάνειας και μία σκουριασμένης, στην καθοδική λειτουργία της γείωσης, όπου διαπιστώνεται ότι λειτουργούν ως διπολικά ηλεκτρόδια σχηματίζοντας στρώμα οξειδίου στην πλευρά που βρίσκεται απέναντι της γείωσης. Συνεπώς, ένα μεταλλικό υλικό πλησίον της γείωσης θα διαλύεται από την πλευρά αντίκρου της γείωσης με ρυθμό που εξαρτάται αφενός από το υλικό και αφετέρου από τον αριθμό των λοιπών μεταλλικών υλικών που πλαισιώνουν τη γείωση και δέχονται μέρος του διερχόμενου από αυτήν φορτίου.

Abstract

The objective of the present thesis is to examine the behavior of grounding electrodes in underground high-voltage direct current configurations (HVDC). The operation of a metallic grounding electrode when exposed to a pulse of a high amplitude current of small duration is analyzed, based on secondary current distribution. The findings of this analysis show that the metal acquires virtually instantly its' working potential, which means that it operates at a constant potential during the current pulse. In order to observe experimentally the behavior of a grounding electrode under high current values, the method of current interrupt is described and employed to correct the electrode potential. Subsequently, a kinetic study is carried out to determine the suitability of copper electrodes as grounding electrodes in high-voltage direct current (HVDC) configurations. The alternative possibility of using stainless steel electrodes in these systems is also investigated. The experiments are performed in a three electrode configuration with electrolytic solutions of different pH using the current interrupt method to correct the electrode potential. The ensuing part of this study consists of examining the consequences of the anodic operation of the copper grounding electrode to the electrode itself, as well as determining the effect of its' cathodic operation to nearby metallic objects. In particular, the behavior of copper and stainless steel electrodes is observed in a slightly acidic (pH 5.8) and in an alkaline (pH 13.8) environment, where it is ascertained that both could be used as grounding electrodes in HVDC configurations. Furthermore, stainless steel exhibits a more favorable response to acidic environment than copper. Subsequently, the oxidation mechanisms of copper and of water on the anodic copper electrode and the reduction mechanism of hydrogen on the cathodic copper electrode are determined. Since the anodic copper electrode in a slightly acidic environment does not exhibit signs of water oxidation on its' surface up till 2V of applied potential, the system is exposed to higher values of potential and current. This study is carried out in a two electrode configuration while applying current densities similar to the operational values. During these experiments it is found that the only reaction occurring on the electrode surface is the oxidation of copper. Having confirmed the electrolysis of water on the anodic electrode in an alkaline pH and the oxidation of copper in an acidic pH, it is attempted to quantify the rate of dissolution of copper in an acidic (pH 3.5) and neutral (pH 7) environment, when high current densities flow through the electrochemical cell. The final objective of the study is to examine the response of steel rods, one with a clean surface and one rusty, to a cathodic grounding electrode, where it is discovered that they operate as bipolar electrodes forming an oxide layer on the side opposite the grounding electrode. Thus, a metallic object situated close to a grounding electrode will be dissolving from the side opposite the aforementioned electrode. The rate of dissolution depends on the structure's material and on the number of other metallic objects surrounding the grounding electrode and receiving part of the current flowing through the electrode.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

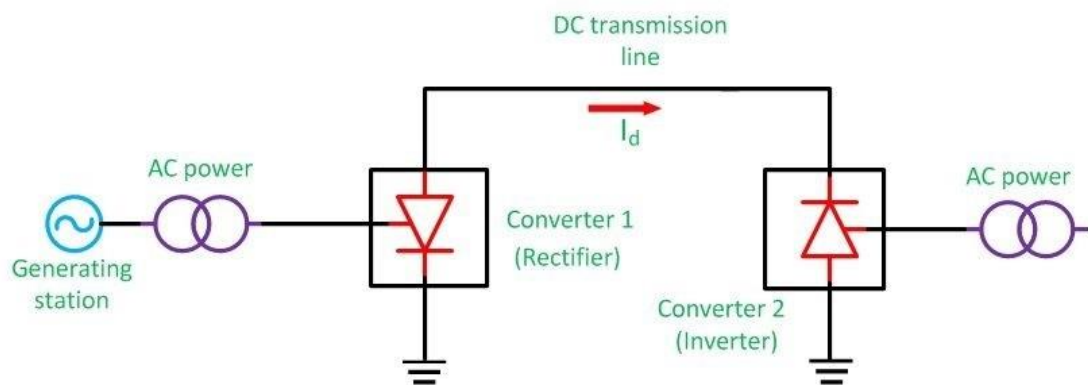
1. 1 Δίκτυα συνεχούς ρεύματος υψηλής τάσης (HVDC)

Τα δίκτυα HVDC, όπως υποδηλώνει και η ονομασία τους, χρησιμοποιούν συνεχές ρεύμα για τη μεταφορά ηλεκτρικής ισχύος σε μεγάλες αποστάσεις. Στα δίκτυα αυτά εισέρχεται εναλλασσόμενο ρεύμα, το οποίο μετατρέπεται σε συνεχές για τη μεταφορά και στη συνέχεια ξαναμετατρέπεται σε εναλλασσόμενο πριν την αξιοποίησή του. Οι βασικές διαμορφώσεις των δικτύων συνεχούς ρεύματος υψηλής τάσης περιλαμβάνουν τα μονοπολικά, τα διπολικά και τα πολυτερματικά συστήματα, καθώς και τους «πλάτη με πλάτη» σταθμούς (back to back).

Όλες οι διαμορφώσεις περιλαμβάνουν τουλάχιστον δύο μετατροπείς, έναν ανορθωτή και έναν αναστροφέα. Και οι δύο αποτελούνται από έναν μετασχηματιστή και μία γέφυρα (δίοδο). Ο ανορθωτής βρίσκεται στην αρχή της διάταξης και μετατρέπει το εισερχόμενο εναλλασσόμενο ρεύμα σε συνεχές, δηλαδή συνιστάται από ένα μετασχηματιστή συνδεδεμένο σε σειρά με μία γέφυρα. Ο αναστροφέας βρίσκεται στο τέλος της διάταξης και μετατρέπει το μεταφερόμενο συνεχές ρεύμα σε εναλλασσόμενο προκειμένου να χρησιμοποιηθεί, για παράδειγμα, σε ένα αστικό δίκτυο. Δηλαδή αποτελείται από μία γέφυρα συνδεδεμένη σε σειρά με ένα μετασχηματιστή.

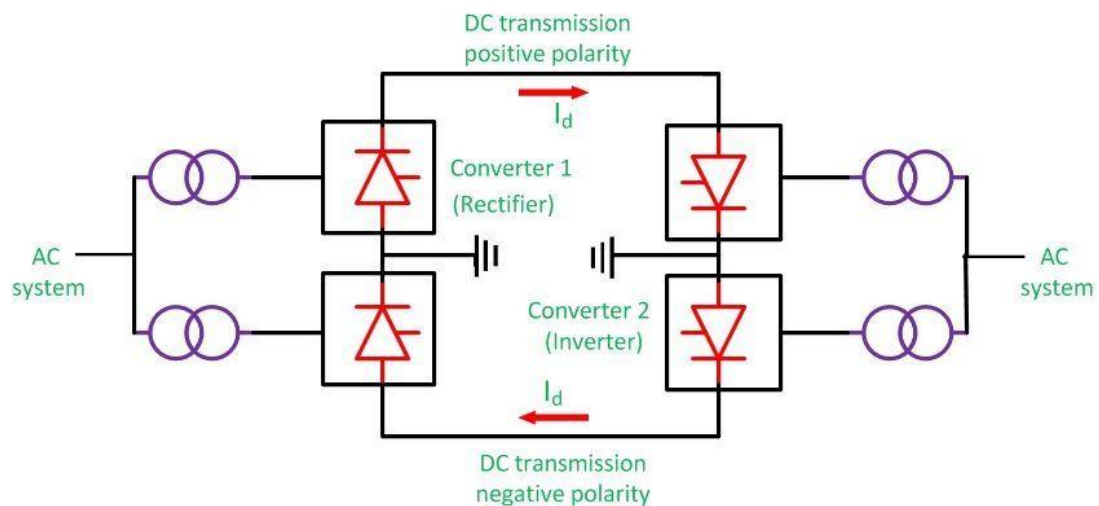
Επίσης, όλες οι διαμορφώσεις περιλαμβάνουν ένα δίκτυο γείωσης το οποίο συνιστάται από δύο ηλεκτροδία γείωσης (χαλίου) εντός του εδάφους, ένα σε κάθε σταθμό μετατροπής.

Στο Σχ. [1.1](#) παρουσιάζεται ένα μονοπολικό σύστημα που χρησιμοποιεί το έδαφος ως γραμμή επιστροφής. Στη συγκεκριμένη διαμόρφωση ένα από τα άκρα του ανορθωτή (αριστερά στο σχήμα) συνδέεται, μέσω ηλεκτροδίων γείωσης, με το σταθμό αναστροφής (δεξιά στο σχήμα). Το άλλο άκρο του, έχοντας αποκτήσει την καθορισμένη τάση, συνδέεται με τη γραμμή μεταφοράς μέσω της οποίας μεταφέρεται το συνεχές ρεύμα από τον ένα σταθμό στον άλλο [1, 2, 3].



Σχήμα 1. 1: Μονοπολική διαμόρφωση χρησιμοποιώντας το έδαφος ως γραμμή επιστροφής [3]

Στο Σχ. 1.2 παρουσιάζεται μια διπολική διαμόρφωση. Όπως φαίνεται, αποτελείται από δύο σταθμούς μετατροπής σε κάθε άκρη της γραμμής μεταφοράς (DC θετικής πολικότητας). Η γραμμή επιστροφής (DC αρνητικής πολικότητας) ξεκινά από τον αναστροφέα και καταλήγει στον ανορθωτή. Συνεπώς, σε κανονικές συνθήκες λειτουργίας τα ηλεκτρόδια γείωσης διαρρέονται από πολύ μικρές ποσότητες ρεύματος. Σε περίπτωση βλάβης ενός εκ των αγωγών το σύστημα μπορεί να λειτουργήσει ως μονοπολικό χρησιμοποιώντας το έδαφος ως γραμμή επιστροφής [1, 2, 3].

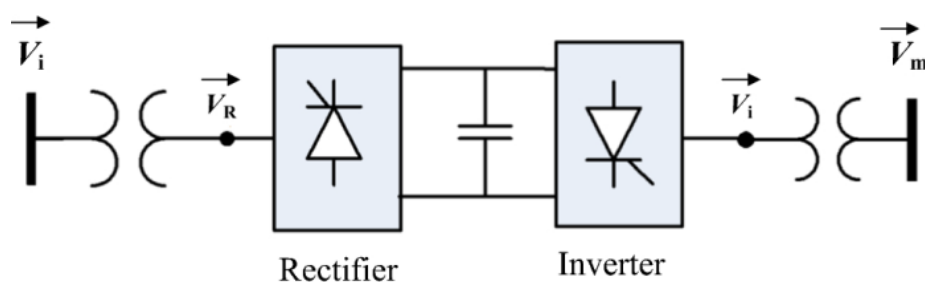


Σχήμα 1. 2: Διπολική διαμόρφωση [3]

Οι πολυτερματικές διατάξεις προσομοιάζουν τις διπολικές με τη διαφορά ότι περιλαμβάνουν περισσότερες της μίας γραμμές μεταφοράς και δύο ή περισσότερους σταθμούς μετατροπής. Ως γραμμές επιστροφής χρησιμοποιούνται μεταλλικοί αγωγοί που

συνδέουν τους αναστροφείς με τους ανορθωτές, με τρόπο αντίστοιχο αυτού που παρουσιάζεται στο Σχ. 1.2. Τα ηλεκτρόδια γείωσης διαδραματίζουν τον ίδιο ρόλο όπως και στα διπολικά συστήματα.

Στους «πλάτη με πλάτη» σταθμούς περιλαμβάνονται δύο μετατροπείς οι οποίοι είναι εγκατεστημένοι στην ίδια περιοχή (Σχ. 1.3). Οι μετατροπείς είναι ανεξάρτητοι με διαφορετικές λειτουργικές παραμέτρους και μετατρέπουν τόσο το εναλλασσόμενο ρεύμα σε συνεχές (γραμμή μεταφοράς) όσο και το αντίστροφο (γραμμή επιστροφής). Τα ηλεκτρόδια γείωσης διαδραματίζουν τον ίδιο ρόλο όπως και στα διπολικά συστήματα [1, 2, 4].



Σχήμα 1. 3: Σταθμός πλάτη με πλάτη (back to back configuration) [4]

Τα HVDC δίκτυα αποτελούνται συνήθως από ένα υπόγειο και ένα υποθαλάσσιο κομμάτι. Στο υποθαλάσσιο κομμάτι, οι γειώσεις λειτουργούν ως ηλεκτρόδια σε περίπτωση βλάβης, π.χ. ενός εκ των δύο αγωγών σε διπολική διαμόρφωση. Στο υπόγειο κομμάτι, οι γειώσεις διαρρέονται από ρεύμα υψηλής έντασης αλλά σύντομης χρονικής διάρκειας σε περίπτωση παρεμβολών, π.χ. πτώση κεραυνού [1, 2].

1. 2 Κινητική ηλεκτροδιακών δράσεων

Στην περίπτωση δικτύων εναλλασσόμενου ρεύματος, στην επιφάνεια των γειώσεων δεν αναμένεται να συμβαίνουν οξειδοαναγωγικές (ηλεκτροδιακές) αντιδράσεις, καθώς η κλίμακα χρόνου της συχνότητας του εναλλασσόμενου ρεύματος είναι πολύ μικρότερη από αυτήν των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Στην περίπτωση, όμως, δικτύων συνεχούς ρεύματος, προκειμένου οι γειώσεις να διαρρέονται από ρεύμα, θα πρέπει να λειτουργούν ως ηλεκτρόδια, δηλαδή στην επιφάνειά τους να συμβαίνουν οξειδώσεις ή αναγωγές ανάλογα με την (τυχαία) φορά του ρεύματος που τα διαρρέει [5].

Η κινητική ηλεκτροδιακών δράσεων μπορεί να εμπίπτει σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία, τόσο η ανηγμένη όσο και η οξειδωμένη μορφή του ηλεκτροοενεργού είδους

προϋπάρχει στο σύστημα, και οι αντιδράσεις που μπορούν να συμβούν στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια είναι,



Απουσία προσρόφησης ή σχηματισμού επιφανειακών στρωμάτων, η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος i από το δυναμικό του ηλεκτροδίου E θα δίνεται από τη σχέση,

$$i = nF \left(k_a C_{Red} e^{\frac{n_a F}{RT} E} - k_c C_{Ox} e^{-\frac{n_c F}{RT} E} \right) \quad (1.3)$$

όπου οι παράγοντες n_a και $n_c = n - n_a$ εξαρτώνται από το μηχανισμό και C_{Ox} , C_{Red} είναι οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων ειδών πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Παρατηρούμε ότι υπάρχει μία τιμή δυναμικού για την οποία η πυκνότητα ρεύματος είναι μηδέν, δηλαδή ο ρυθμός της αντίδρασης οξειδωσης είναι ίσος με το ρυθμό της αντίδρασης αναγωγής,

$$k_a C_{Red}^* e^{\frac{n_a F}{RT} E_{eq}} = k_c C_{Ox}^* e^{-\frac{n_c F}{RT} E_{eq}} = i^0 \quad (1.4)$$

όπου i^0 η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Δεδομένου ότι οι ρυθμοί είναι ίσοι, η αντίδραση είναι σε ισορροπία και το δυναμικό αυτό ονομάζεται δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης, E_{eq} . Εφόσον στη μονάδα του χρόνου όσο ανάγεται το οξειδωτικό τόσο οξειδώνεται το αναγωγικό μέσο, οι συγκεντρώσεις παραμένουν αμετάβλητες και ίσες με τις αρχικές συγκεντρώσεις στο διάλυμα, C_{Ox}^* , C_{Red}^* . Αν θέσουμε $E = E_{eq}$ και $i = 0$ στην Εξ. (1.3), έχουμε,

$$E_{eq} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_c}{k_a} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} \quad (1.5)$$

δηλαδή ισχύει η εξίσωση Nernst. Η Εξ. (1.3) γράφεται και ως εξής,

$$i = i^0 \left(\frac{C_{Red}}{C_{Red}^*} e^{\frac{n_a F}{RT} (E - E_{eq})} - \frac{C_{Ox}}{C_{Ox}^*} e^{-\frac{n_c F}{RT} (E - E_{eq})} \right) \quad (1.6)$$

Επιπλέον, αν $C_{Ox} \approx C_{Ox}^*$ και $C_{Red} \approx C_{Red}^*$ έχουμε,

$$i = i^0 \left(e^{\frac{n_a F}{RT} (E - E_{eq})} - e^{-\frac{n_c F}{RT} (E - E_{eq})} \right) \quad (1.7)$$

ή ισοδύναμα,

$$i = i^0 \left(10^{\frac{(E-E_{eq})}{\beta_a}} - 10^{-\frac{(E-E_{eq})}{\beta_c}} \right) \quad (1.8)$$

όπου $\beta_a = \frac{2.303RT}{n_a F}$ και $\beta_c = \frac{2.303RT}{n_c F}$ ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής Tafel [5].

Οι κινητικές σταθερές i^0 και β_a, β_c μπορούν να προσδιορισθούν πειραματικά. Έτσι, για ανοδικές τιμές δυναμικού $E \gg E_{eq}$, ο δεύτερος όρος μπορεί να αγνοηθεί και η σχέση γίνεται,

$$E = E_{eq} - \beta_a \log i^0 + \beta_a \log i \quad (1.9)$$

Από την κλίση και την αποτέμνουσα μπορούν να βρεθούν τα ζητούμενα μεγέθη.

Αντίστοιχα για καθοδικές τιμές δυναμικού $E \ll E_{eq}$, ο πρώτος όρος μπορεί να αγνοηθεί και η σχέση γίνεται,

$$E = E_{eq} + \beta_c \log i^0 - \beta_c \log |i| \quad (1.10)$$

Και πάλι, από την κλίση και την αποτέμνουσα μπορούν να βρεθούν τα ζητούμενα μεγέθη.

Στη δεύτερη κατηγορία εμπίπτουν αντιδράσεις όπου το αναγωγικό δεν είναι η ανηγμένη μορφή του οξειδωτικού και το οξειδωτικό δεν είναι η οξειδωμένη μορφή του αναγωγικού, δηλαδή,



Απουσία προσρόφησης ή σχηματισμού επιφανειακών στρωμάτων, η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος i από το δυναμικό του ηλεκτροδίου E θα δίνεται από τη σχέση,

$$i = nF \left(k_a C_{Red_2} e^{\frac{n_a F}{RT} E} - k_c C_{Ox_1} e^{-\frac{n_c F}{RT} E} \right) \quad (1.13)$$

όπου οι παράγοντες n_a και n_c εξαρτώνται από το μηχανισμό και C_{Ox_1}, C_{Red_2} είναι οι συγκεντρώσεις των αντίστοιχων ειδών πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει σχέση που να συνδέει τους παράγοντες n_a και n_c . Παρατηρούμε ότι υπάρχει μία τιμή δυναμικού για την οποία η πυκνότητα ρεύματος είναι μηδέν, δηλαδή ο ρυθμός της αντίδρασης οξειδωσης είναι ίσος με το ρυθμό της αντίδρασης αναγωγής [5].

$$k_a C_{Red_2}^* e^{\frac{n_a F}{RT} E_m} = k_c C_{Ox_1}^* e^{-\frac{n_c F}{RT} E_m} = i_m \quad (1.14)$$

όπου i_m η πυκνότητα ρεύματος οξειδωσης και αναγωγής για $E = E_m$. Οι ρυθμοί είναι ίσοι, αλλά καμία αντίδραση δεν είναι σε ισορροπία. Το δυναμικό αυτό ονομάζεται μικτό δυναμικό, E_m , και δεν είναι δυναμικό ισορροπίας. Η Εξ. (1.13) γράφεται και ως εξής,

$$i = i_m \left(\frac{C_{\text{Red}_2}}{C_{\text{Red}_2}^*} e^{\frac{n_a F}{RT}(E-E_m)} - \frac{C_{\text{Ox}_1}}{C_{\text{Ox}_1}^*} e^{-\frac{n_c F}{RT}(E-E_m)} \right) \quad (1.15)$$

Επιπλέον, αν $C_{\text{Ox}_1} \approx C_{\text{Ox}_1}^*$ και $C_{\text{Red}_2} \approx C_{\text{Red}_2}^*$ έχουμε,

$$i = i_m \left(e^{\frac{n_a F}{RT}(E-E_m)} - e^{-\frac{n_c F}{RT}(E-E_m)} \right) \quad (1.16)$$

ή ισοδύναμα,

$$i = i_m \left(10^{\frac{(E-E_m)}{\beta_a}} - 10^{-\frac{(E-E_m)}{\beta_c}} \right) \quad (1.17)$$

όπου $\beta_a = \frac{2.303RT}{n_a F}$ και $\beta_c = \frac{2.303RT}{n_c F}$ ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής Tafel.

Οι κινητικές σταθερές i_m και β_a, β_c μπορούν να προσδιορισθούν πειραματικά. Έτσι, για ανοδικές τιμές δυναμικού $E \gg E_m$, ο δεύτερος όρος μπορεί να αγνοηθεί και η σχέση γίνεται,

$$E = E_m - \beta_a \log i_m + \beta_a \log i \quad (1.18)$$

Από την κλίση και την αποτέμνουσα μπορούν να βρεθούν τα ζητούμενα μεγέθη.

Αντίστοιχα για καθοδικές τιμές δυναμικού $E \ll E_m$, ο πρώτος όρος μπορεί να αγνοηθεί και η σχέση γίνεται,

$$E = E_m + \beta_c \log i_m - \beta_c \log |i| \quad (1.19)$$

Και πάλι, από την κλίση και την αποτέμνουσα μπορούν να βρεθούν τα ζητούμενα μεγέθη. Η θεωρία του μικτού δυναμικού εφαρμόζεται συχνά σε συστήματα διάβρωσης όπου $i_m = i_{\text{corr}}$ και $E_m = E_{\text{corr}}$ [5].

1. 3 Έλεγχος του δυναμικού του ηλεκτροδίου

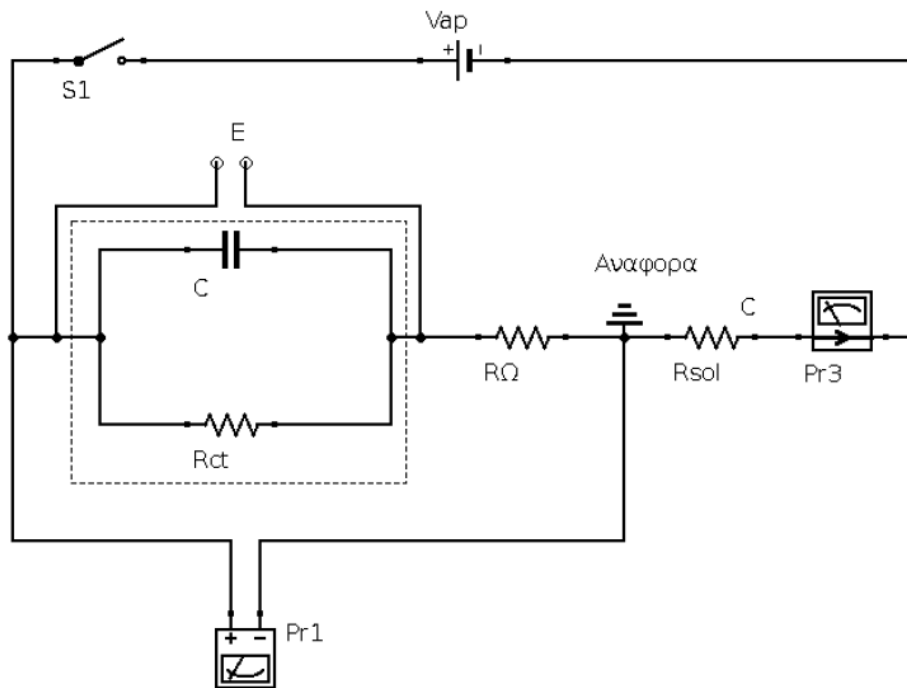
Ο προσδιορισμός των κινητικών σταθερών απαιτεί την καταγραφή της πυκνότητας ρεύματος ως προς το δυναμικό του ηλεκτροδίου, όπως αυτό μετράται ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Στο σημείο αυτό θα διαπιστώσουμε τη δυσκολία ελέγχου του δυναμικού E .

Το ηλεκτρόδιο εργασίας μπορεί να παρασταθεί με το ηλεκτρικό ανάλογο μίας αντίστασης (όχι απαραίτητα ωμικής) παράλληλα συνδεδεμένης με ένα πυκνωτή (όχι απαραίτητα ιδανικό). Η αντίσταση παριστά τη δυσκολία ανταλλαγής φορτίου (ηλεκτρονίων ή ιόντων) που αντιμετωπίζει η ηλεκτροχημική αντίδραση που συμβαίνει στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια, ενώ ο πυκνωτής παριστά το διαχωρισμό φορτίου στη διεπιφάνεια αυτή.

Ως δυναμικό ηλεκτροδίου ορίζουμε την πτώση τάσης στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια, δηλαδή τη διαφορά του δυναμικού στα άκρα του ισοδύναμου κυκλώματος αντίστασης-πυκνωτή που περιγράφηκε παραπάνω, ως προς ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς. Υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, δηλαδή όταν το σύστημα δε διαρρέεται από ρεύμα, το δυναμικό του ηλεκτροδίου, E_{oc} , μπορεί να μετρηθεί απλά μετρώντας τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και ενός ηλεκτροδίου αναφοράς, δηλαδή,

$$E_{oc} = (\Phi_m - \Phi_1) - E_{ref} \quad (1.20)$$

όπου Φ_m το δυναμικό στη στερεά φάση, Φ_1 το δυναμικό στο διάλυμα και E_{ref} το δυναμικό του ηλεκτροδίου αναφοράς. Στην περίπτωση που στην επιφάνεια συμβαίνει μία αντίδραση (σε ισορροπία), τότε το μετρούμενο δυναμικό ταυτίζεται με το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης αυτής, $E_{oc} = E_{eq}$, βλ. Σχ. 1.4.



Σχήμα 1. 4: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτροχημικού συστήματος υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (ο διακόπτης S1 είναι ανοικτός). Τα στοιχεία εντός του διακεκομμένου πλαισίου συνιστούν το ηλεκτροδίο εργασίας το οποίο αποτελείται από μία αντίσταση R_{ct} παράλληλα συνδεδεμένη με έναν πυκνωτή C . Το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι E . Το ποτενσιόμετρο Pr1 μετρά τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου και της αναφοράς. Η αντίσταση που μεσολαβεί μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, R_{Ω} , δεν επηρεάζει τη μέτρηση. Το αντίθετο ηλεκτροδίο C και η αντίσταση του υπόλοιπου διαλύματος R_{sol} δεν επηρεάζουν τη μέτρηση. Το αμπερόμετρο Pr3 μετρά μηδενικό ρεύμα.

Στην παραπάνω μέτρηση, η θέση του ηλεκτροδίου αναφοράς δεν παίζει ρόλο στη μέτρηση του δυναμικού, αρκεί να είναι εμβαπτισμένο στο ομογενές ιοντικό διάλυμα στο οποίο είναι εμβαπτισμένο το ηλεκτροδίο εργασίας. Τα όποια σφάλματα θα οφείλονται σε παράγοντες όπως επιπλέον πτώσεις τάσεις σε μεμβράνες ή φρίτες. Στην περίπτωση, όμως, που το δυναμικό του ηλεκτροδίου πρέπει να μετρηθεί ενώ αυτό διαρρέεται από ρεύμα, τότε η θέση του στο διάλυμα καθίσταται σημαντική. Λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν είναι δυνατό να τοποθετηθεί το ηλεκτροδίο αναφοράς ακριβώς στα όρια της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας, το δυναμικό που θα μετρηθεί θα είναι,

$$V = (\Phi_m - \Phi_1) + \Delta\Phi_{\Omega} - E_{ref} = E + \Delta\Phi_{\Omega} \quad (1.21)$$

όπου $\Delta\Phi_{\Omega}$ η πτώση τάσης εντός του διαλύματος, στην περιοχή μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Αν θεωρήσουμε ότι το ιοντικό διάλυμα συμπεριφέρεται ως ωμικός αγωγός, τότε η παραπάνω σχέση γράφεται,

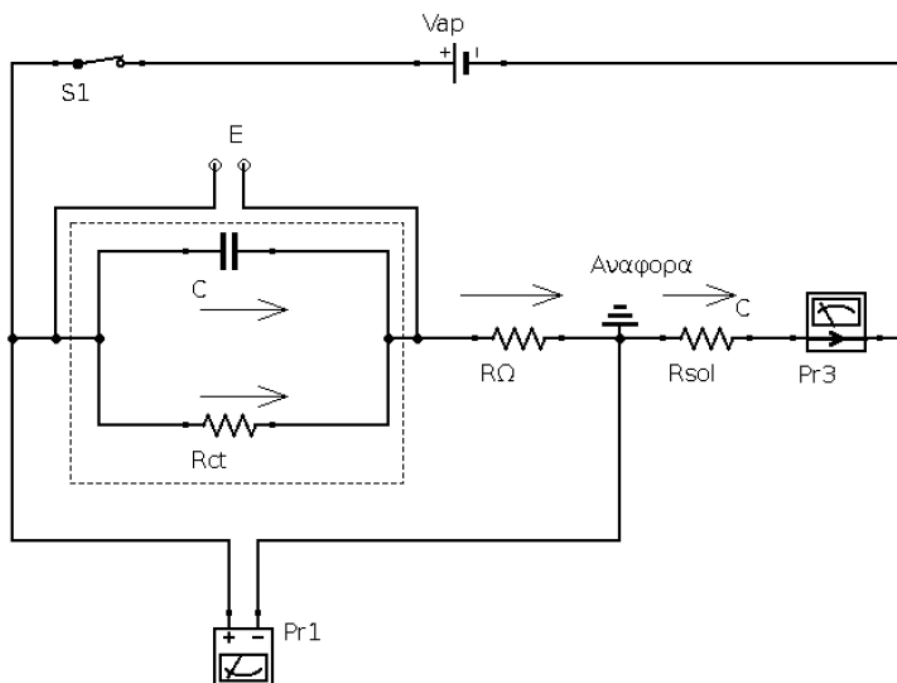
$$V = E + IR_{\Omega} \quad (1.22)$$

όπου R_{Ω} η αντίσταση του διαλύματος μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και ηλεκτροδίου αναφοράς και I το ολικό ρεύμα που ρέει στο σύστημα. Η πτώση τάσης $\Delta\Phi_{\Omega}$ ονομάζεται *μη αντισταθμιζόμενη πτώση τάσης (uncompensated potential drop ή IR-drop)*, βλ. Σχ. 1.5.

Η σημαντικότητα του παράγοντα αυτού μπορεί να διαπιστωθεί αν αναλογιστούμε ότι αν θέλουμε να εκτελέσουμε μία μέτρηση σε δυναμικό E , ο ποτενσιοστάτης θα εφαρμόσει στο σύστημα δυναμικό V ίσο με E αλλά το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας θα είναι,

$$E' = V - IR_{\Omega} \quad (1.23)$$

Η κατάσταση περιπλέκεται ακόμα περισσότερο παρατηρώντας ότι το σφάλμα δεν είναι σταθερό αλλά εξαρτάται από το ρεύμα I που ρέει στο σύστημα.



Σχήμα 1. 5: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτροχημικού συστήματος υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος (ο διακόπτης $S1$ είναι κλειστός). Τα στοιχεία εντός του διακεκομμένου πλαισίου συνιστούν το ηλεκτρόδιο εργασίας το οποίο αποτελείται από μία αντίσταση R_{ct} παράλληλα συνδεδεμένη με έναν πυκνωτή C . Το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι E . Το ποτενσιόμετρο $Pr1$ μετρά τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου και της αναφοράς, $V = E + IR_{\Omega}$. Η αντίσταση που μεσολαβεί μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων R_{Ω} επηρεάζει τη μέτρηση γιατί διαρρέεται από ρεύμα. Το αντίθετο ηλεκτρόδιο C και η αντίσταση του υπόλοιπου διαλύματος R_{sol} δεν επηρεάζουν τη μέτρηση. Το αμπερόμετρο $Pr3$ μετρά το συνολικό ρεύμα I .

1. 3. 1 Δυναμική του συστήματος

Λαμβάνοντας υπόψη την ισοδυναμία του ηλεκτροχημικού συστήματος με το ηλεκτρικό κύκλωμα, διαπιστώνουμε ότι το συνολικό ρεύμα που θα ρέει από το σύστημα θα είναι,

$$I = \frac{V - E}{R_{\Omega}} \quad (1.24)$$

ενώ το ρεύμα που ρέει από τον πυκνωτή είναι,

$$I_c = C \frac{dE}{dt} \quad (1.25)$$

όπου C η χωρητικότητα της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας. Τέλος, το ρεύμα που ρέει από την αντίσταση (φαρνανταϊκό ρεύμα) θα είναι,

$$I_f = f(E) \quad (1.26)$$

μία συνάρτηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου που εξαρτάται από το μηχανισμό της αντίδρασης. Εφαρμόζοντας το νόμο του Kirchhoff,

$$I = I_c + I_f \quad (1.27)$$

ή ισοδύναμα.

$$C \frac{dE}{dt} = \frac{V - E}{R_{\Omega}} - f(E) \quad (1.28)$$

Η εξίσωση αυτή θα καθορίζει τη δυναμική του συστήματος, δηλαδή τη χρονική εξέλιξη του δυναμικού του ηλεκτροδίου E . Για γνωστό E μπορεί να υπολογιστεί η δυναμική και όλων των άλλων μεγεθών, δηλαδή του ολικού ρεύματος, του χωρητικού ρεύματος και του φαρνανταϊκού ρεύματος.

1. 3. 2 Προσδιορισμός της μη αντισταθμιζόμενης πτώσης τάσης

Για να εφαρμοσθεί η μέθοδος της *θετικής ανατροφοδότησης* (*positive feedback*) θα πρέπει να είναι γνωστή η τιμή της R_{Ω} για τη δεδομένη γεωμετρία και να θεωρηθεί σταθερή για κάθε χρονική στιγμή. Η R_{Ω} μπορεί να προσδιορισθεί ικανοποιητικά με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ο ποτενσιοστάτης εφαρμόζει δυναμικό V αλλά το δυναμικό στην έξοδο του οργάνου παρέχεται διορθωμένο για κάθε τιμή του ρεύματος, εφαρμόζοντας τη σχέση,

$$E = V - IR_{\Omega} \quad (1.29)$$

Με τον τρόπο αυτό, ο πειραματιστής γνωρίζει ποιο είναι το (πραγματικό) δυναμικό του ηλεκτροδίου που αντιστοιχεί στο ρεύμα I , ανεξάρτητα του ποια είναι η (γνωστή) τιμή του V .

Η μέθοδος του *διακοπτόμενο ρεύματος* (*current interrupt*) μπορεί να εφαρμοστεί ακόμα και αν η τιμή της R_{Ω} αλλάζει κατά τη διάρκεια του πειράματος. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, το ρεύμα διακόπτεται (το κύκλωμα ανοίγει) για σύντομα χρονικά διαστήματα κατά τη διάρκεια της μέτρησης και η μη αντισταθμιζόμενη τάση προσδιορίζεται από τη δυναμική του συστήματος.

Έστω ότι το κύκλωμα είναι κλειστό για $t < t_0$ και ανοίγει τη χρονική στιγμή t_0 . Το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα περιγράφεται από τη σχέση,

$$C \frac{dE}{dt} = \frac{VH(t_0 - t) - E}{R_{\Omega}} - f(E) \quad (1.30)$$

όπου $H(t_0 - t)$ η συνάρτηση Heaviside,

$$H(t_0 - t) = \begin{cases} 0, & \text{αν } t \geq t_0 \\ 1, & \text{αν } t < t_0 \end{cases} \quad (1.31)$$

Για την επίλυση της Εξ. (1.30), υποθέτουμε την απλούστερη περίπτωση όπου το φαρανταϊκό ρεύμα δίνεται από την απλή σχέση $f(E) = \frac{E}{R_{ct}}$. Για $t < t_0$ η Εξ. (1.30) γράφεται,

$$C \frac{dE}{dt} = \frac{V - E}{R_{\Omega}} - \frac{E}{R_{ct}} \quad (1.32)$$

Το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα καταλήξει στη στατική κατάσταση που προκύπτει από τη λύση της εξίσωσης,

$$\frac{V}{R_{\Omega}} - E \frac{R_{\Omega} + R_{ct}}{R_{\Omega} R_{ct}} = 0 \quad (1.33)$$

δηλαδή,

$$E = V \left(\frac{R_{ct}}{R_{ct} + R_{\Omega}} \right) \quad (1.34)$$

Παρατηρούμε ότι πάντα η τιμή του E είναι μικρότερη του V , ενώ οι τιμές ταυτίζονται μόνο αν $R_{\Omega} = 0$. Το ρεύμα που θα ρέει από το σύστημα είναι,

$$I = \frac{V - E}{R_{\Omega}} \quad (1.35)$$

Τη χρονική στιγμή t_0 παύει η εφαρμογή του δυναμικού V . Η δυναμική θα καθορίζεται από τη σχέση,

$$C \frac{dE}{dt} = -\frac{E}{R_{\Omega}} - \frac{E}{R_{ct}} \quad (1.36)$$

ή, ισοδύναμα,

$$C \frac{dE}{dt} = -\frac{E}{\bar{R}} \quad (1.37)$$

όπου,

$$\bar{R} = \frac{R_{\Omega} R_{ct}}{R_{\Omega} + R_{ct}} \quad (1.38)$$

Η λύση της εξίσωσης αυτής προκύπτει με διαχωρισμό των μεταβλητών και είναι,

$$E(t) = V \frac{\bar{R}}{R_{\Omega}} e^{-\frac{t-t_0}{c\bar{R}}} \quad (1.39)$$

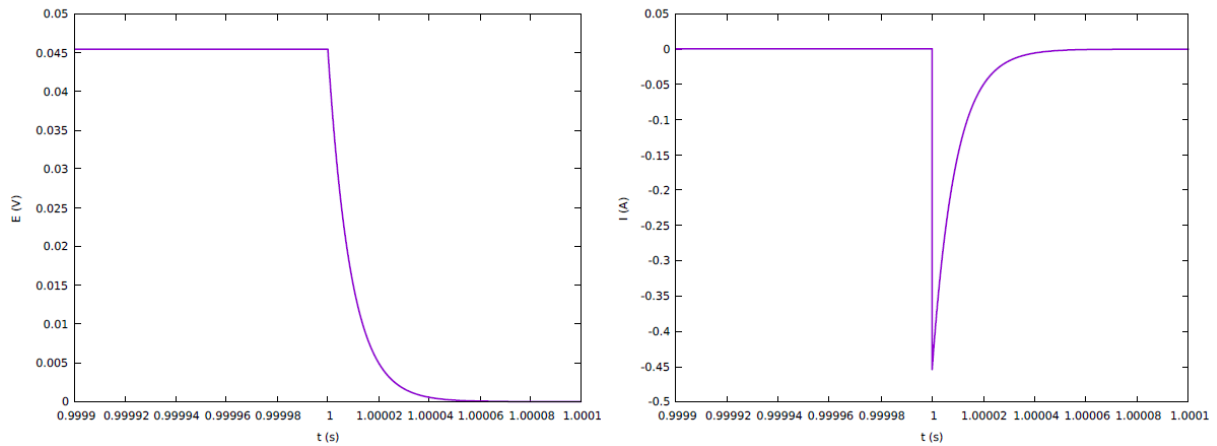
για $t \geq t_0$, όπου έχει χρησιμοποιηθεί η αρχική συνθήκη,

$$E(t = t_0) = V \left(\frac{R_{ct}}{R_{ct} + R_{\Omega}} \right) \quad (1.40)$$

δηλαδή η Εξ. (1.34). Παρατηρούμε ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου μειώνεται εκθετικά. Αντίστοιχα, για το συνολικό ρεύμα που προκύπτει από την αποφόρτιση του πυκνωτή ισχύει,

$$I(t) = -V\bar{R}e^{-\frac{t-t_0}{c\bar{R}}} \quad (1.41)$$

για $t \geq t_0$.

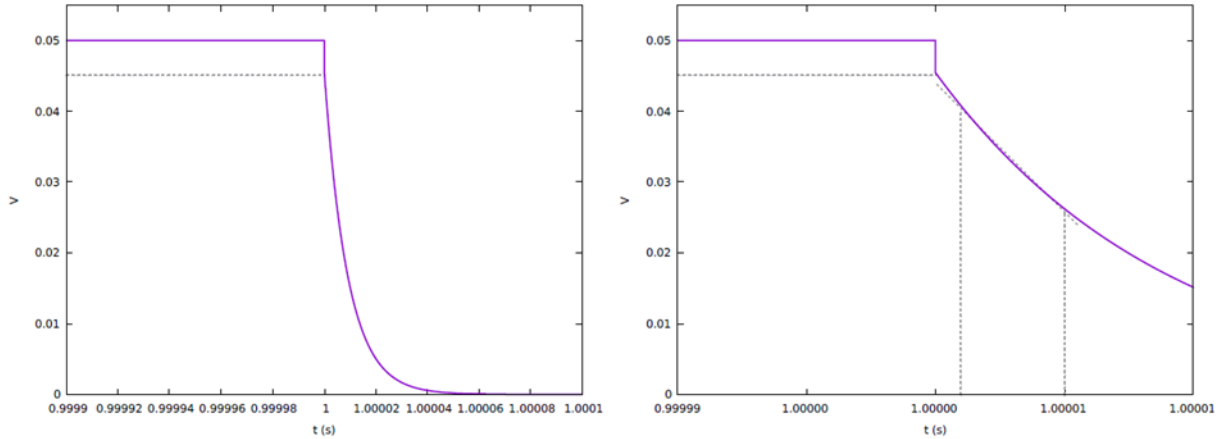


Σχήμα 1. 6: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού του ηλεκτροδίου E και του ρεύματος I για $R_{\Omega} = 10\Omega$, $R_{ct} = 100\Omega$, $V = 0.05\text{ V}$ και $C = 10^{-6}\text{ F}$.

Παράδειγμα της χρονικής εξέλιξης του δυναμικού του ηλεκτροδίου E και του ρεύματος I , για $R_{\Omega} = 10\Omega$, $R_{ct} = 100\Omega$ και $C = 10^{-6}\text{ F}$, παρουσιάζεται στο Σχ. 1.6. Το εφαρμοζόμενο δυναμικό V , για $t < 1\text{ s}$, είναι ίσο με 0.05 V , αλλά το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι $E = 0.045\text{ V}$, δηλαδή παρατηρείται μία αντισταθμιζόμενη πτώση τάσης 0.005 V . Τη χρονική στιγμή $t = 1\text{ s}$ ανοίγει το κύκλωμα. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου τείνει εκθετικά προς το μηδέν. Το ρεύμα καθίσταται αρνητικό και τείνει εκθετικά προς το μηδέν.

Ας παρατηρήσουμε τι θα καταγράψει το ποτενσιόμετρο του ποτενσιοστάτη κατά τη διάρκεια του πειράματος, βλ. Σχ. 1.7. Όταν $t < t_0$ το ποτενσιόμετρο καταγράφει το δυναμικό V , δηλαδή,

$$V = E + IR_{\Omega} \quad (1.42)$$



Σχήμα 1. 7: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού V που καταγράφει το ποτενσιόμετρο, για $R_{\Omega} = 10\Omega$, $R_{ct} = 100\Omega$, $V = 0.05\text{ V}$ και $C = 10^{-6}\text{ F}$.

Μόλις ανοίξει το κύκλωμα, η αντίσταση R_{Ω} δε διαρρέεται από ρεύμα, οπότε το ποτενσιόμετρο καταγράφει,

$$V = E = V \frac{\bar{R}}{R_{\Omega}} e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} \quad (1.43)$$

για $t \geq t_0$. Ακριβώς τη χρονική στιγμή $t = t_0$ η ένδειξη του ποτενσιομέτρου είναι, βλ. Εξ. (1.43) και (1.34),

$$V = E(t_0) = V \frac{\bar{R}}{R_{\Omega}} = V \left(\frac{R_{ct}}{R_{ct} + R_{\Omega}} \right) = E \quad (1.44)$$

δηλαδή, τη χρονική στιγμή $t = t_0$ η ένδειξη του ποτενσιομέτρου αντιστοιχεί στην πραγματική τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας. Συνεπώς, η διαφορά της ένδειξης του ποτενσιομέτρου για χρόνο $t < t_0$ και χρόνο t_0 είναι η μη αντισταθμιζόμενη πτώση τάσης,

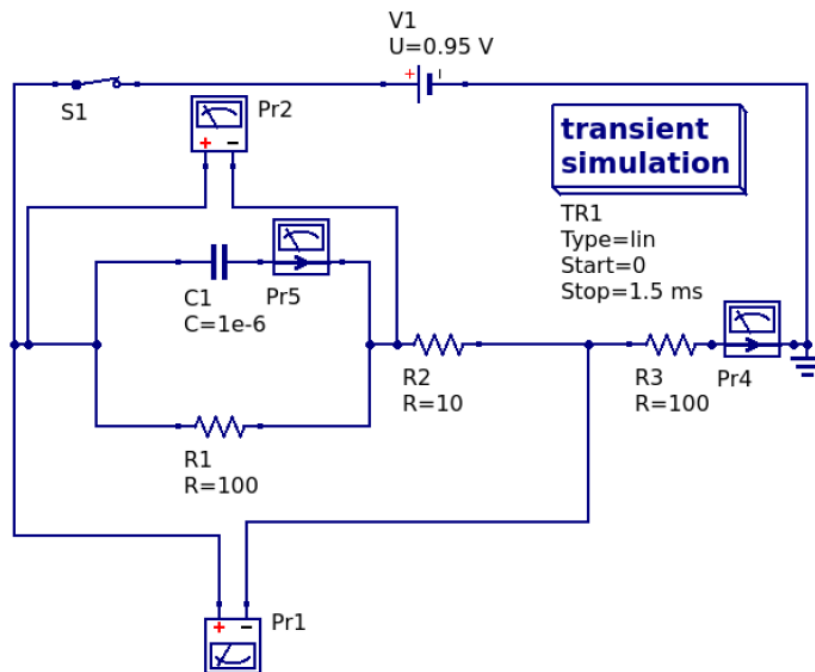
$$V(t) - V(t_0) = \Delta\Phi_{\Omega} \quad (1.45)$$

Η τιμή $V(t_0)$ προσεγγίζεται ως εξής. Λαμβάνεται η τιμή $V(t_1)$ και $V(t_2)$ για δύο χρονικές στιγμές μεγαλύτερες του t_0 . Η ευθεία που ενώνει τα σημεία αυτά προεκβάλλεται ως το σημείο t_0 και η τιμή αυτή θεωρείται μία ικανοποιητική προσέγγιση του $V(t_0)$, βλ. Σχ. 1.7.

Είναι προφανές ότι η προεκβολή της ευθείας δεν προσδιορίζει ακριβώς την τιμή της μη αντισταθμιζόμενης τάσης. Η ακρίβεια του προσδιορισμού καθορίζεται από τις τιμές των χρόνων t_1 και t_2 που θα επιλεγούν καθώς και από τη μορφή της μείωσης του δυναμικού V στο χρόνο. Για τη σωστή επιλογή των χρόνων αυτών απαιτείται να έχει προηγηθεί ένα

πείραμα με καταγραφή της χρονικής εξέλιξης του V σε παλμογράφο. Επίσης, συχνά οι ποτενσιοστάτες επιτρέπουν στον πειραματιστή να «διορθώσει» κατά τι την προσδιοριζόμενη τιμή.

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να επαληθευτούν μέσω του προγράμματος QUCS (Quite Universal Circuit Simulator), βλ. Σχ. 1.8.

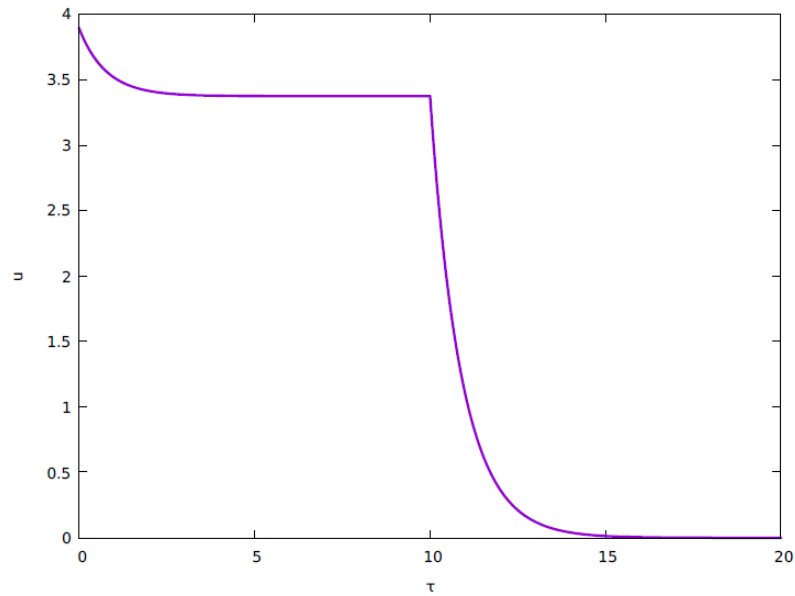


Σχήμα 1. 8: Κύκλωμα για μοντελοποίηση του διακοπόμενου ρεύματος στο QUCS.

Στο σημείο αυτό θα παρουσιάσουμε μία πιο ρεαλιστική περίπτωση όπου το φαρανταϊκό ρεύμα δίνεται από την εξίσωση,

$$I_f = f(E) = nFk \left(e^{\frac{anF}{RT}E} - e^{-\frac{anF}{RT}E} \right) \quad (1.46)$$

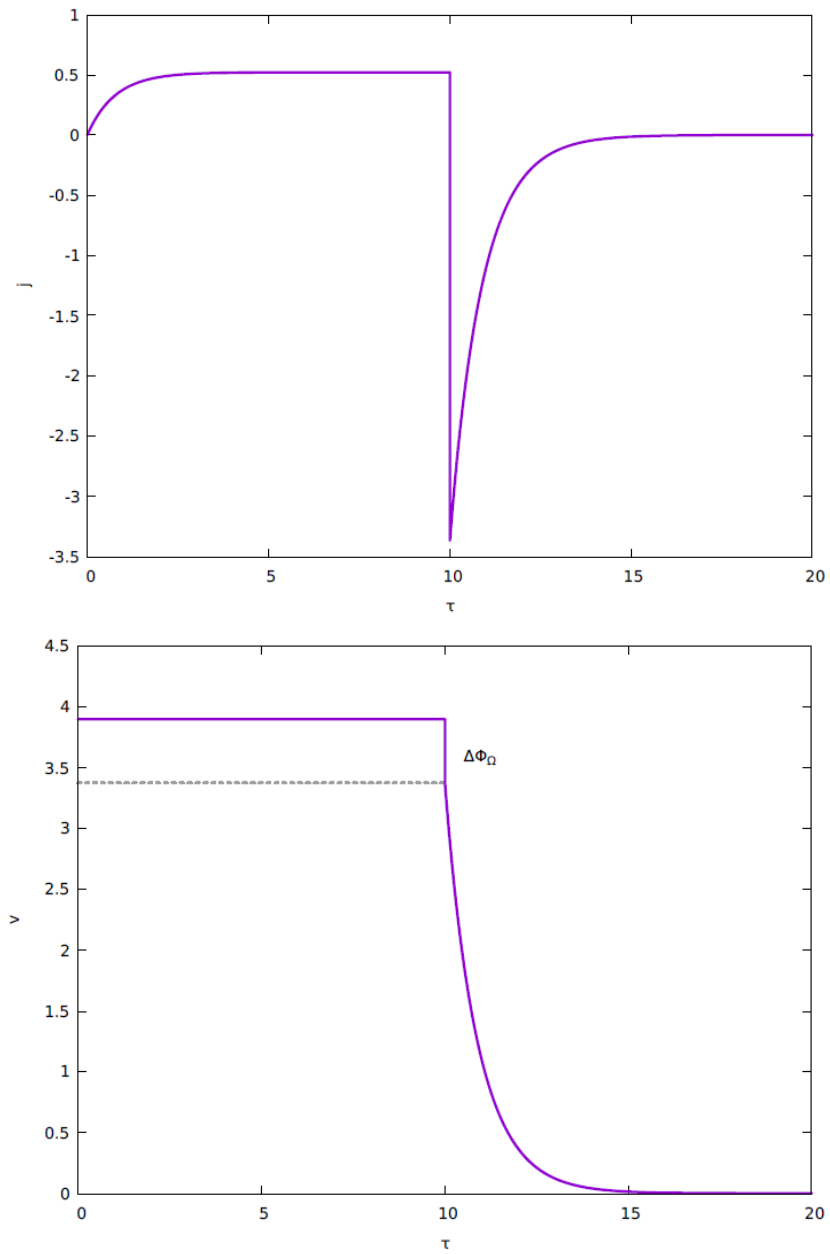
Στο Σχ. 1.9 παρουσιάζεται η εξέλιξη του αδιάστατου δυναμικού του ηλεκτροδίου $u = \frac{nF}{RT}E$ ως προς τον αδιάστατο χρόνο $\tau = \frac{t}{R_\Omega C}$. Τη χρονική στιγμή $\tau_0 = 10$ το κύκλωμα ανοίγει και παρατηρείται μείωση του δυναμικού u . Όπως έχουμε αναφέρει, η μεταβλητή u δε μπορεί να μετρηθεί πειραματικά.



Σχήμα 1. 9: Χρονική εξέλιξη του δυναμικού του ηλεκτροδίου u .

Στο Σχ. 1.10 (πάνω) παρουσιάζεται η εξέλιξη του αδιάστατου ολικού ρεύματος j . Παρατηρούμε ότι τη χρονική στιγμή τ_0 το ρεύμα γίνεται αρνητικό και τείνει στη συνέχεια προς το μηδέν.

Στο Σχ. 1.10 (κάτω) παρουσιάζεται η εξέλιξη του αδιάστατου δυναμικού $v = \frac{nF}{RT} E$ που καταγράφει το ποτενσιόμετρο. Παρατηρούμε ότι τη χρονική στιγμή τ_0 το δυναμικό λαμβάνει την τιμή u (διακεκομμένη γραμμή), ενώ στη συνέχεια τείνει προς το μηδέν.



Σχήμα 1. 10: Χρονική εξέλιξη του ολικού ρεύματος j και του δυναμικού v που καταγράφει το ποτενσιόμετρο.

1. 4 Ηλεκτροδίο χαλκού

1. 4. 1 Ανοδική λειτουργία

Ο χαλκός αποτελεί ένα σχετικά ευγενές μέταλλο, καθώς το πρότυπο δυναμικό οξείδωσης προς τα δισθενή ιόντα του,



είναι $E^0 = 0.3419 \text{ V vs SHE}$.

Βάσει θεωρητικών προβλέψεων, όπως το διάγραμμα Pourbaix (Σχ. 1.11), σε αρκετά όξινο pH δεν αναμένεται η παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου μέσω σχηματισμού στρώματος οξειδίου. Δηλαδή, κατά την ανοδική λειτουργία του ηλεκτροδίου, αναμένεται να συμβαίνει η παραπάνω αντίδραση που συνεπάγεται διάλυση του μετάλλου και μεταπήδηση των ιόντων στο διάλυμα [5, 6, 7, 8].

Σύμφωνα με το Σχ. 1.11, σε ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον καθίσταται δυνατός ο σχηματισμός του οξειδίου και του υδροξειδίου του χαλκού. Το οξείδιο του χαλκού σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση,



με $E^0 = -0.360 \text{ V vs SHE}$. Το δυναμικό ισορροπίας αυτής της αντίδρασης υπακούει στην εξίσωση Nernst και εμφανίζει την ακόλουθη εξάρτηση από την τιμή pH του διαλύματος,

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{C_{\text{OH}^-}^2} = E^0 - 0.059 \log C_{\text{OH}^-} = E^0 + 0.83 - 0.059 \text{ pH} \quad (1.49)$$

Οι πιθανές αντιδράσεις σχηματισμού του υδροξειδίου του χαλκού είναι,



με $E^0 = -0.222 \text{ V vs SHE}$ και $E^0 = -0.08 \text{ V vs SHE}$ αντίστοιχα. Τα δυναμικά ισορροπίας και των δύο αντιδράσεων παρουσιάζουν την ίδια εξάρτηση από το pH του διαλύματος σύμφωνα με την εξίσωση Nernst,

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{C_{\text{OH}^-}^2} = E^0 + 0.83 - 0.059 \text{ pH} \quad (1.52)$$

[9, 10, 11, 12, 13]

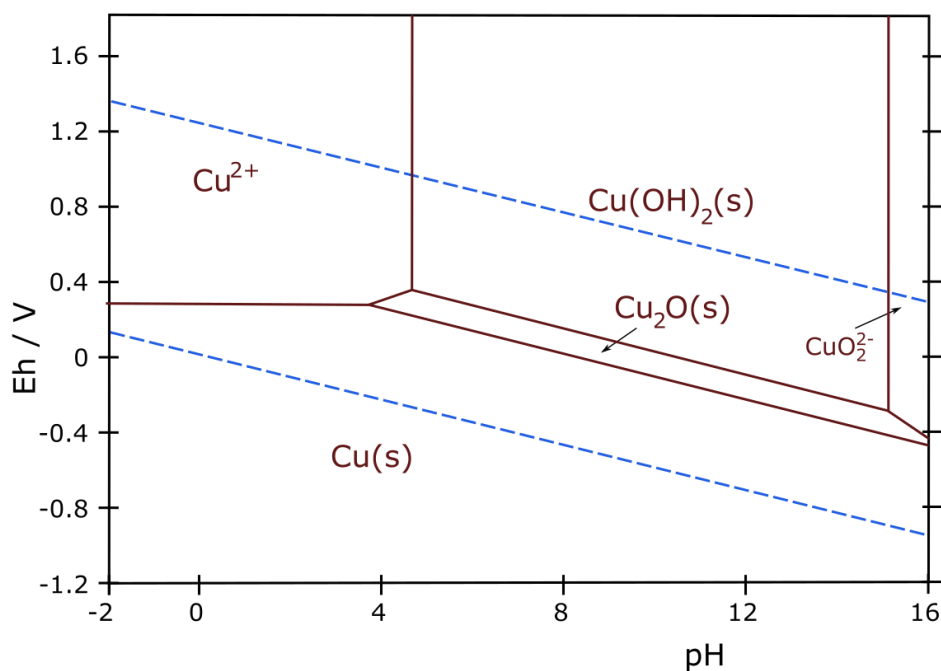
Σε υψηλότερες τιμές δυναμικού αναμένεται και η οξείδωση του νερού,



με $E^0 = 1.229 \text{ V vs SHE}$. Το δυναμικό ισορροπίας της προκείμενης αντίδρασης υπακούει στην εξίσωση Nernst και εμφανίζει την ακόλουθη εξάρτηση από την τιμή pH του διαλύματος,

$$E = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln C_{H^+}^{-4} = E^0 - 0.059 \text{ pH} \quad (1.54)$$

Σύμφωνα με τη σχέση [1.54](#) η ηλεκτρόλυση του νερού είναι πιθανότερο να παρατηρηθεί σε αλκαλικά διαλύματα από ότι σε όξινα [14].



Σχήμα 1. 11: Διάγραμμα Pourbaix για χαλκό σε υδατικό διάλυμα [15]

Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα παραπάνω θερμοδυναμικά δεδομένα ισχύουν σε καταστάσεις ισορροπίας. Στην περίπτωση που το ηλεκτρόδιο διαρρέεται από ρεύμα το σύστημα είναι εκτός ισορροπίας και αναμένονται φαινόμενα που δεν προβλέπονται ποσοτικά από το διάγραμμα Pourbaix.

Για παράδειγμα, αν το ηλεκτρόδιο χαλκού διαρρέεται από ρεύμα, στη διεπιφάνεια μεταξύ χαλκού και διαλύματος παράγονται διαρκώς δισθενή ιόντα χαλκού. Προκειμένου να αποκατασταθεί η ηλεκτροουδετερότητα στον όγκο του διαλύματος, κατιόντα υδρογόνου

κινούνται από την ηλεκτροχημική διεπιφάνεια προς τον κύριο όγκο του διαλύματος. Αυτό έχει ως συνέπεια την τοπική αύξηση του pH στην ηλεκτροχημική διεπιφάνεια, επιτρέποντας, πλέον, το σχηματισμό οξειδίων και υδροξειδίων του χαλκού στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια, ανεξάρτητα από το pH στον κύριο όγκο του διαλύματος.

Ο χαλκός, μάλιστα, αποτελεί ιδιαίτερη περίπτωση καθώς, ακόμα και στην ισορροπία σε υδατικό διάλυμα παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι στην πραγματικότητα ένα μεικτό δυναμικό που προκύπτει από την υπέρθεση του προτύπου δυναμικού της οξείδωσης του χαλκού προς τα δισθενή ιόντα του και του δυναμικού αναγωγής του οξυγόνου. Η τοπική μεταβολή του pH μπορεί να οδηγήσει και στην οξείδωση του χαλκού προς το υποξείδιό του και όχι αποκλειστικά προς τα δισθενή του ιόντα [5, 16, 14].

1. 4. 2 Καθοδική λειτουργία

Κατά την καθοδική λειτουργία του ηλεκτροδίου χαλκού αναμένεται η αναγωγή των επιφανειακών στρωμάτων που περιγράφονται από τις αντιδράσεις [1.49](#), [1.51](#), [1.52](#). Επιπλέον, αναμένεται η αναγωγή του οξυγόνου σύμφωνα με την αντίδραση [1.54](#), καθώς και η αναγωγή των ιόντων υδρογόνου προς αέριο υδρογόνο,



Το δυναμικό ισορροπίας αυτής της αντίδρασης υπακούει στην εξίσωση Nernst και εμφανίζει την ακόλουθη εξάρτηση από την τιμή pH του διαλύματος,

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{H^+}^2 = E^0 - 0.059 \text{pH} \quad (1.56)$$

[5, 7, 17].

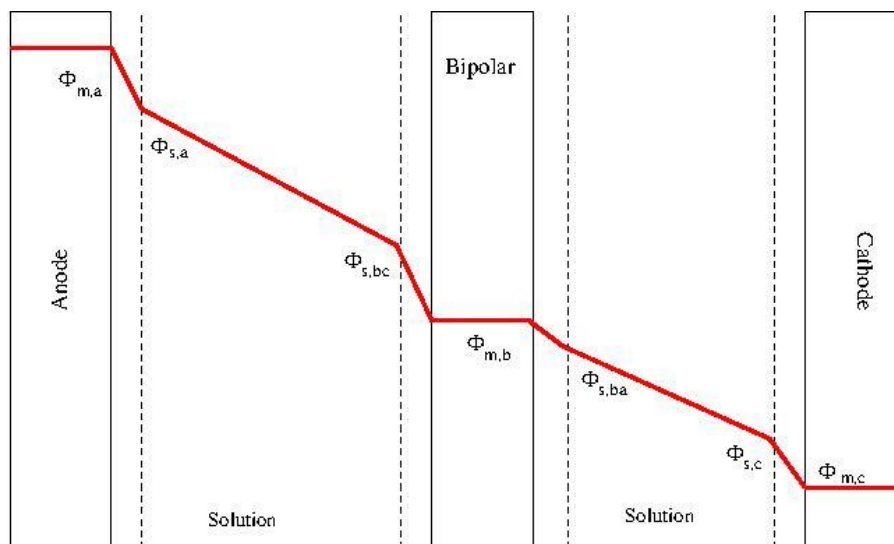
1. 5 Διπολικά ηλεκτρόδια

Ο όρος «διπολικό ηλεκτρόδιο» (BPE) αναφέρεται σε ένα αγωγίμο υλικό, τοποθετημένο μεταξύ της ανόδου και της καθόδου ενός ηλεκτροχημικού κελιού, στα άκρα του οποίου πραγματοποιούνται ηλεκτροχημικές αντιδράσεις όταν εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού στα κινητήρια ηλεκτρόδια (άνοδος, κάθοδος). [18].

Εφόσον το διπολικό ηλεκτρόδιο χαρακτηρίζεται από υψηλή τιμή αγωγιμότητας, όταν βρίσκεται εντός ηλεκτρικού πεδίου διαχωρίζεται το φορτίο του προκειμένου να

αντισταθμιστεί η διαφορά δυναμικού που παρατηρείται κατά μήκος του. Επομένως, το δυναμικό του BPE αποκτά μία τιμή η οποία εξαρτάται από το μήκος και τη θέση του ηλεκτροδίου.

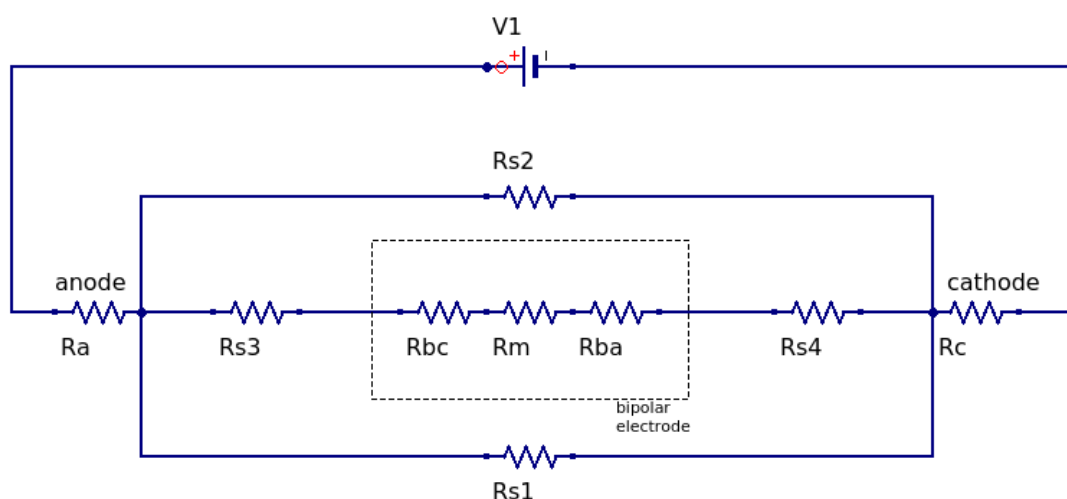
Η απλούστερη περίπτωση της λειτουργίας ενός διπολικού ηλεκτροδίου είναι αυτή που παρουσιάζεται στο Σχ. 1.12.



Σχήμα 1. 12: Σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός διπολικού ηλεκτροδίου

Το αριστερό ηλεκτρόδιο αναπαριστά την άνοδο όπου το δυναμικό της είναι $\Phi_{m,a}$. Το δεξί ηλεκτρόδιο αναπαριστά την κάθοδο όπου το δυναμικό της είναι $\Phi_{m,c}$. Η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ ανόδου και καθόδου είναι $\Delta E = \Phi_{m,a} - \Phi_{m,c}$. Το κεντρικό μεταλλικό αντικείμενο παριστά ένα διπολικό ηλεκτρόδιο, το οποίο δε βρίσκεται σε ηλεκτρονική επαφή με την άνοδο ή την κάθοδο. Εφόσον το σύστημα διαρρέεται από ρεύμα, στην άνοδο εμφανίζεται μία διαφορά δυναμικού $\Phi_{m,a} - \Phi_{s,a} > 0$. Αντίστοιχα, στην κάθοδο εμφανίζεται μία διαφορά δυναμικού $\Phi_{m,c} - \Phi_{s,c} < 0$. Αν το μεταλλικό αντικείμενο διαρρέεται από ρεύμα, τότε στις σχηματιζόμενες διεπιφάνειες θα εμφανίζεται διαφορά δυναμικού. Στην αριστερή πλευρά του αντικειμένου η πτώση τάσης θα είναι $\Phi_{m,b} - \Phi_{s,b,c} < 0$, δηλαδή αυτή η πλευρά του μεταλλικού αντικειμένου θα λειτουργεί ως κάθοδος. Στη δεξιά πλευρά του αντικειμένου η πτώση τάσης θα είναι $\Phi_{m,b} - \Phi_{s,b,a} > 0$, δηλαδή αυτή η πλευρά του μεταλλικού αντικειμένου θα λειτουργεί ως άνοδος. Μεταξύ της ανόδου και του μεταλλικού αντικειμένου θα εμφανίζεται ωμική πτώση τάσης ίση με $\Phi_{s,a} - \Phi_{s,b,c}$, ενώ μεταξύ του μεταλλικού αντικειμένου και της καθόδου θα εμφανίζεται ωμική πτώση τάσης ίση με $\Phi_{s,b,a} - \Phi_{s,c}$. Δεδομένου ότι η μία πλευρά του μεταλλικού αντικειμένου θα λειτουργεί ως άνοδος και η άλλη ως κάθοδος, το μεταλλικό αντικείμενο θα συμπεριφέρεται ως διπολικό ηλεκτρόδιο.

Το κατά πόσο το μεταλλικό αντικείμενο θα λειτουργήσει ως διπολικό ηλεκτρόδιο καθορίζεται από την αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και τις αντιστάσεις που αντιστοιχούν στη μεταφορά φορτίου λόγω των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που συμβαίνουν στην επιφάνειά του. Η παραπάνω θεώρηση μπορεί να εξηγηθεί μέσω του ηλεκτρικού αναλόγου που φαίνεται στο Σχ. 1.13.



Σχήμα 1. 13: Ηλεκτρικό ανάλογο για τη λειτουργία ενός διπολικού ηλεκτροδίου

Στο Σχ. 1.13 η αντίσταση μεταφοράς φορτίου στην άνοδο αναπαριστάται ως R_a , ενώ η αντίσταση μεταφοράς φορτίου στην κάθοδο συμβολίζεται ως R_c . Τα στοιχεία εντός του διακεκομμένου πλαισίου αναπαριστούν το διπολικό ηλεκτρόδιο, όπου R_{bc} η αντίσταση μεταφοράς φορτίου στην καθοδική πλευρά και R_{ba} η αντίσταση μεταφοράς φορτίου στην ανοδική πλευρά. Η αντίσταση R_m συμβολίζει την αντίσταση του μεταλλικού αντικειμένου η οποία τείνει στο μηδέν. Τέλος, οι αντιστάσεις R_s3 και R_s4 παριστάνουν τις ωμικές πτώσεις τάσεις στο διάλυμα μεταξύ ανόδου και διπολικού ηλεκτροδίου και μεταξύ διπολικού ηλεκτροδίου και καθόδου αντίστοιχα, ενώ οι αντιστάσεις R_s1 και R_s2 τις αντιστάσεις στο διάλυμα σε περιοχές όπου δεν παρεμβάλλεται το διπολικό ηλεκτρόδιο. Αν οι αντιστάσεις R_{bc} και R_{ba} είναι πάρα πολύ μεγάλες, δηλαδή οι αντιδράσεις στο διπολικό ηλεκτρόδιο είναι πάρα πολύ αργές, τότε όλο το ρεύμα θα διέρχεται από τις αντιστάσεις R_s1 και R_s2 . Στην περίπτωση αυτή το διπολικό ηλεκτρόδιο δε λειτουργεί. Στην αντίθετη περίπτωση, όλο το ρεύμα θα διέρχεται από τις αντιστάσεις R_{bc} και R_{ba} και το διπολικό ηλεκτρόδιο θα λειτουργεί πλήρως [19, 20, 21].

1. 6 Επιλογή τοποθεσίας εγκατάστασης ηλεκτροδίων γείωσης

Προκειμένου να επιλεγεί κατάλληλη τοποθεσία εγκατάστασης των ηλεκτροδίων πρέπει να πληρούνται ορισμένα κριτήρια. Αυτά περιλαμβάνουν τα ακόλουθα γεωλογικά κριτήρια:

- i. Να μην βρίσκεται κοντά σε προστατευόμενες περιβαλλοντικά περιοχές
- ii. Να μην βρίσκεται πλησίον άλλων ηλεκτρικών, τηλεπικοινωνιακών υποδομών ή σωληνώσεων
- iii. Τα ηλεκτρόδια χαλκού πρέπει να τοποθετούνται σε απόσταση από τους σταθμούς μετατροπής τέτοια ώστε να αποφεύγεται η διάβρωση των θεμελίων των σταθμών.
- iv. Να μην βρίσκεται κοντά σε οικισμούς, αρχαιολογικούς χώρους, γεωργικές περιοχές, ποτάμια κλπ.
- v. Να αποφεύγονται οι περιοχές που είναι επιρρεπείς σε πλημμύρες ή άλλους περιβαλλοντικούς κινδύνους.

Έναν ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα για την εγκατάσταση των ηλεκτροδίων γείωσης αποτελεί η αγωγιμότητα του εδάφους. Η ειδική αντίσταση τους εδάφους ενδέχεται να διαφέρει κατά 3 ή 4 τάξεις μεγέθους μεταξύ περιοχών διαφορετικών γεωλογικών συνθηκών. Ως μέση τιμή της ειδικής αντίστασης του εδάφους για την τοποθέτηση των ηλεκτροδίων χαλκού στην Ελλάδα, η οποία χαρακτηρίζεται από αρκετά βραχώδες έδαφος, θεωρούνται τα $10\text{K}\Omega\cdot\text{cm}$.

Το pH του εδάφους διαφέρει ανάλογα με την τοποθεσία της εγκατάστασης. Οι τιμές μπορεί να κυμαίνονται από $\text{pH}=3$ έως και $\text{pH}=13$, για παράδειγμα αν η εγκατάσταση βρίσκεται κοντά σε βιομηχανικά απόβλητα. Επομένως, το pH 7 που αντιστοιχεί σε ουδέτερο περιβάλλον δεν χαρακτηρίζει απαραίτητα το pH του εδάφους της εγκατάστασης [1].

1. 7 Λειτουργία γείωσης με ηλεκτρικό παλμό

Κατά τη λειτουργία ενός δικτύου HVDC οι υπόγειες γειώσεις δεν αναμένεται να διαρρέονται από ρεύμα. Στην περίπτωση, όμως, βλάβης ή βραχυκυκλώματος, οι γειώσεις θα διαρρέονται από ρεύμα υψηλής έντασης αλλά για πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, της τάξης των 0.2s. Το ερώτημα που τίθεται είναι το πώς θα λειτουργούν οι γειώσεις όταν βρίσκονται υπό την επίδραση ενός τέτοιου παλμού μικρής διάρκειας και υψηλής έντασης. Για να απαντηθεί αυτό το ερώτημα θα καταφύγουμε σε ένα μοντέλο δευτεροταγούς κατανομής του ρεύματος, δηλαδή σε ένα μοντέλο όπου το ηλεκτρολυτικό μέσο θα θεωρηθεί ως ένας ωμικός αγωγός και η γείωση ως ένα πολούμενο ηλεκτρόδιο. Αναλυτικότερα, στο ηλεκτρολυτικό μέσο (έδαφος) θα αγνοηθούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας λόγω διάχυσης και η κίνηση των ιόντων θα γίνεται μόνο υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου θα συμβαίνει τόσο διαχωρισμός φορτίου όσο και οξειδοαναγωγικές δράσεις.

1. 7. 1 Δευτεροταγής κατανομή ρεύματος

Οι υπόγειες γειώσεις του δικτύου HVDC αναμένεται να λειτουργούν ως συμβατικά ηλεκτρόδια συνεχούς ρεύματος όταν διαρρέονται από ένα τετραγωνικό παλμό ρεύματος. Ως ηλεκτρολυτικό μέσο θεωρείται το έδαφος, το οποίο περιέχει νερό εντός του οποίου υπάρχουν διαλυμένοι ηλεκτρολύτες καθώς και διαλυμένο αέριο οξυγόνο. Η μοντελοποίηση μιας τέτοιας γείωσης θα γίνει θεωρώντας δευτεροταγή κατανομή ρεύματος. Σύμφωνα με τη θεώρηση αυτή:

- Το ηλεκτρολυτικό μέσο έχει σταθερή αγωγιμότητα, ίδια σε κάθε σημείο του χώρου που καταλαμβάνει.
- Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου συμβαίνουν ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες είναι ημιαντιστρεπτές ή αναντίστρεπτες.
- Η διεπιφάνεια μετάλλου/εδάφους έχει τη δομή ιδανικού πυκνωτή.

Λόγω της πρώτης συνθήκης, η διάχυση των χημικών ειδών στο ηλεκτρολυτικό μέσο αγνοείται. Η κίνηση των ιόντων στο μέσο αυτό γίνεται αποκλειστικά λόγω ηλεκτρομεταφοράς. Συνεπώς, στο ηλεκτρολυτικό μέσο ισχύει ο νόμος του Ohm,

$$\mathbf{i}(\mathbf{x}, t) = -\sigma \nabla \Phi(\mathbf{x}, t) \quad (1.57)$$

όπου \mathbf{i} το διάνυσμα της πυκνότητας ρεύματος στο σημείο του χώρου $\mathbf{x} = (x, y, z)$ τη χρονική στιγμή t , Φ το ηλεκτρικό δυναμικό στο ίδιο σημείο και σ η αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού μέσου.

Λόγω της δεύτερης συνθήκης, το ηλεκτρόδιο διαρρέεται από ρεύμα πυκνότητας i_k λόγω υπέρτασης η_k . Η πυκνότητα ρεύματος της k-οστής αντίδρασης είναι,

$$i_k(\mathbf{x}_s, t) = i_k^0 \left[10^{\frac{\eta_k(\mathbf{x}_s, t)}{\beta_{a,k}}} - 10^{-\frac{\eta_k(\mathbf{x}_s, t)}{\beta_{c,k}}} \right] \quad (1.58)$$

όπου $\beta_{a,k}, \beta_{c,k}$ ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής Tafel και i_k^0 η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής.

Η υπέρταση η δίνεται από τη σχέση,

$$\eta_k(\mathbf{x}_s, t) = E(\mathbf{x}_s, t) - E_{eq,k} = \Phi_m(t) - \Phi(\mathbf{x}_s, t) - E_{eq,k} \quad (1.59)$$

όπου $\Phi(\mathbf{x}_s, t)$ το δυναμικό του ηλεκτρολυτικού μέσου σε ένα σημείο $\mathbf{x}_s = (x_s, y_s, z_s)$ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, $\Phi_m(t)$ το δυναμικό του μετάλλου και $E_{eq,k}$ το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης.

Εφόσον η υπέρταση στην επιφάνεια της γείωσης είναι εξαρτώμενη από το χρόνο, τότε η διεπιφάνεια θα διαρρέεται και από χωρητικό ρεύμα (τρίτη συνθήκη) που θα δίνεται από τη σχέση,

$$i_c(\mathbf{x}_s, t) = C_{dl} \frac{\partial \Delta \Phi_{dl}}{\partial t} \quad (1.60)$$

όπου $\Delta \Phi_{dl} = \Phi_m(t) - \Phi(\mathbf{x}_s, t)$.

Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ισχύει η οριακή συνθήκη,

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}(\mathbf{x}_s, t) = i_c(\mathbf{x}_s, t) + \sum_{k=1}^N i_k(\mathbf{x}_s, t) \quad (1.61)$$

όπου \mathbf{n} το διάνυσμα που είναι κάθετο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με φορά προς το ηλεκτρολυτικό μέσο.

Σε μεγάλη απόσταση $\mathbf{x}_L \rightarrow \infty$ από το ηλεκτρόδιο, το δυναμικό του ηλεκτρολυτικού μέσου θεωρείται μηδέν,

$$\Phi(\mathbf{x}_L, t) = 0 \quad (1.62)$$

ενώ η διεπιφάνεια του ηλεκτρολυτικού μέσου (εδάφους) με τον αέρα, \mathbf{x}_g , θεωρείται μονωτής,

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{i}(\mathbf{x}_g, t) = 0 \quad (1.63)$$

Το ρεύμα που διαρρέει τη γείωση θεωρείται ότι έχει τη μορφή παλμού, δηλαδή,

$$I(t) = \begin{cases} 0 & \text{αν } 0 \leq t \leq t_{on} \\ I_{max} & \text{αν } t_{on} \leq t \leq t_{off} \\ 0 & \text{αν } t_{off} \leq t \end{cases} \quad (1.64)$$

Η τελευταία σχέση μπορεί να γραφεί και με τη μορφή,

$$I(t) = I_{max} H(t - t_{on}) H(t - t_{off}) \quad (1.65)$$

όπου $H(t)$ η συνάρτηση Heaviside. Προφανώς, η διάρκεια του παλμού είναι $\Delta t = t_{off} - t_{on}$. Όταν το ρεύμα είναι θετικό, δηλαδή έχει φορά από το μέταλλο προς το έδαφος, η γείωση δρα ως άνοδος, ενώ όταν είναι αρνητικό δρα ως κάθοδος.

Ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης χημικών ειδών από την k-οστή ηλεκτροχημική αντίδραση κάθε χρονική στιγμή δίνεται από το νόμο του Faraday,

$$r_k(t) = -\frac{v_m i_k(t)}{n_k F} \quad (1.66)$$

όπου ο ρυθμός r_k είναι εκφρασμένος σε γραμμομόρια ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου, ν_m είναι ο προσημασμένος στοιχειομετρικός συντελεστής του χημικού είδους m και n_k ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται στην αντίδραση. Συνεπώς, η συνολική ποσότητα γραμμομορίων που παράγονται ή καταναλώνονται κατά το χρονικό διάστημα Δt είναι,

$$\Delta n_m = - \frac{\nu_m \int_0^{\Delta t} i_k(t) dt}{n_k F} \quad (1.67)$$

Τέλος, η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου προκύπτει κατευθείαν από το νόμο του Ohm,

$$\mathbf{i}(\mathbf{x}, t) = \sigma \mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \quad (1.68)$$

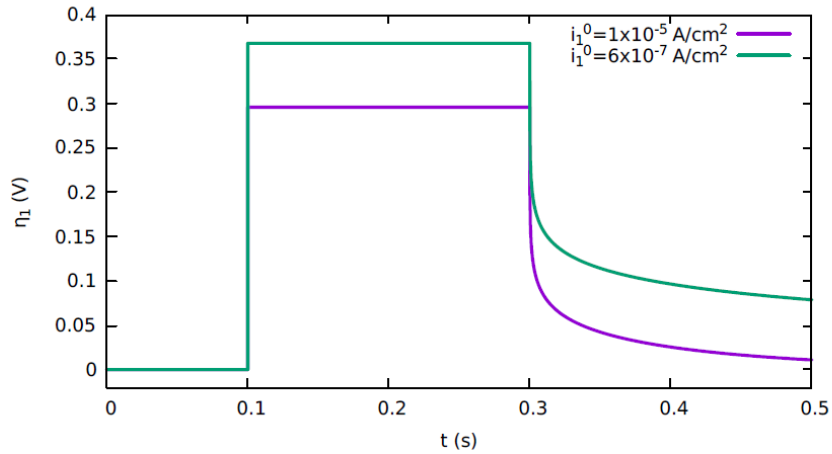
σε οποιοδήποτε σημείο του χώρου που καταλαμβάνει το ηλεκτρολυτικό μέσο (έδαφος).

1. 7. 2 Ρεύμα και υπέρταση στη γείωση υπό την επίδραση ηλεκτρικού παλμού

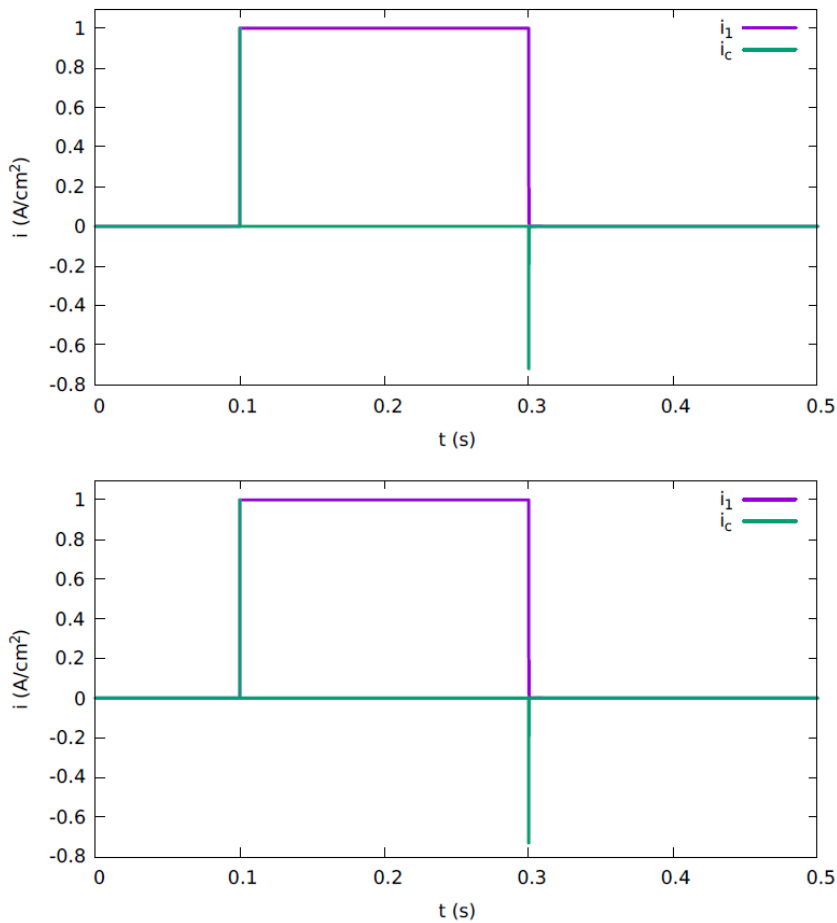
Η υπέρταση σε ηλεκτρόδιο ακτίνας 4.775m, ύψους 0.04m που διαρρέεται από παλμό ρεύματος 12kA, διάρκειας 0.2s θα είναι αυτή που παρουσιάζεται στο Σχ. 1.14, για δύο διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής και χωρητικότητα της διεπιφάνειας ίση με 100μF/cm².

Στο σχήμα αυτό παρατηρείται ότι η υπέρταση ακολουθεί ακαριαία τον παλμό του ρεύματος κατά τον χρόνο t_{on} καθώς λαμβάνει αμέσως τη μέγιστη τιμή της που είναι περίπου 0.3V για μία σχετικά γρήγορη αντίδραση και περίπου 0.37V για μία σχετικά αργή αντίδραση. Κατά την παύση του παλμού τη χρονική στιγμή t_{off} η υπέρταση αρχίζει να μειώνεται εκθετικά και λαμβάνει μηδενική τιμή μετά από σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Παρόλα αυτά, κατά την παύση του παλμού η υπέρταση λαμβάνει τιμή μικρότερη του 33% της μέγιστης τιμής της σχεδόν ακαριαία. Η χαλάρωση της υπέρτασης είναι πιο αργή για αργή αντίδραση και πιο γρήγορη για γρήγορη αντίδραση.

Στο Σχ. 1.15 παρουσιάζεται η χωρητική και φαρανταϊκή πυκνότητα ρεύματος κατά την άσκηση ενός παλμού ρεύματος για δύο διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής. Παρατηρείται ότι το χωρητικό ρεύμα αντιστοιχεί σε μία ταλάντωση θετικού ρεύματος κατά τον χρόνο t_{on} και μία ταλάντωση αρνητικού ρεύματος κατά τον χρόνο t_{off} . Το φαρανταϊκό ρεύμα ακολουθεί σχεδόν ακαριαία τον ασκούμενο παλμό ρεύματος και λαμβάνει τιμή μόνιμης κατάστασης 1A/cm² σχεδόν ακαριαία. Οι εξαρτήσεις δεν φαίνεται να μεταβάλλονται με την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής.



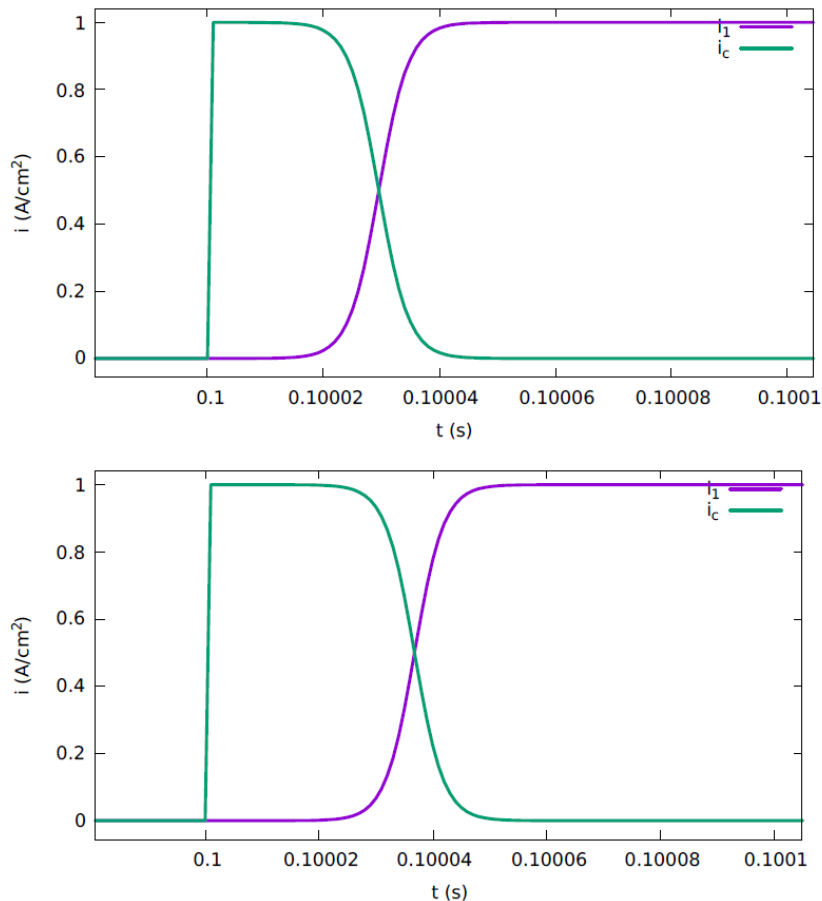
Σχήμα 1. 14: Υπέρταση για ηλεκτρόδιο ακτίνας $r_s = 4.775 \text{ m}$, ύψους $h = 0.04 \text{ m}$, που διαρρέεται από παλμό ρεύματος $I = 12 \text{ kA}$, για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής και $C_{dl} = 100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.



Σχήμα 1. 15: Χωρητική και φαρανταϊκή πυκνότητα ρεύματος για ηλεκτρόδιο ακτίνας $r_s = 4.775 \text{ m}$, ύψους $h = 0.04 \text{ m}$, που διαρρέεται από παλμό ρεύματος $I = 12 \text{ kA}$, για

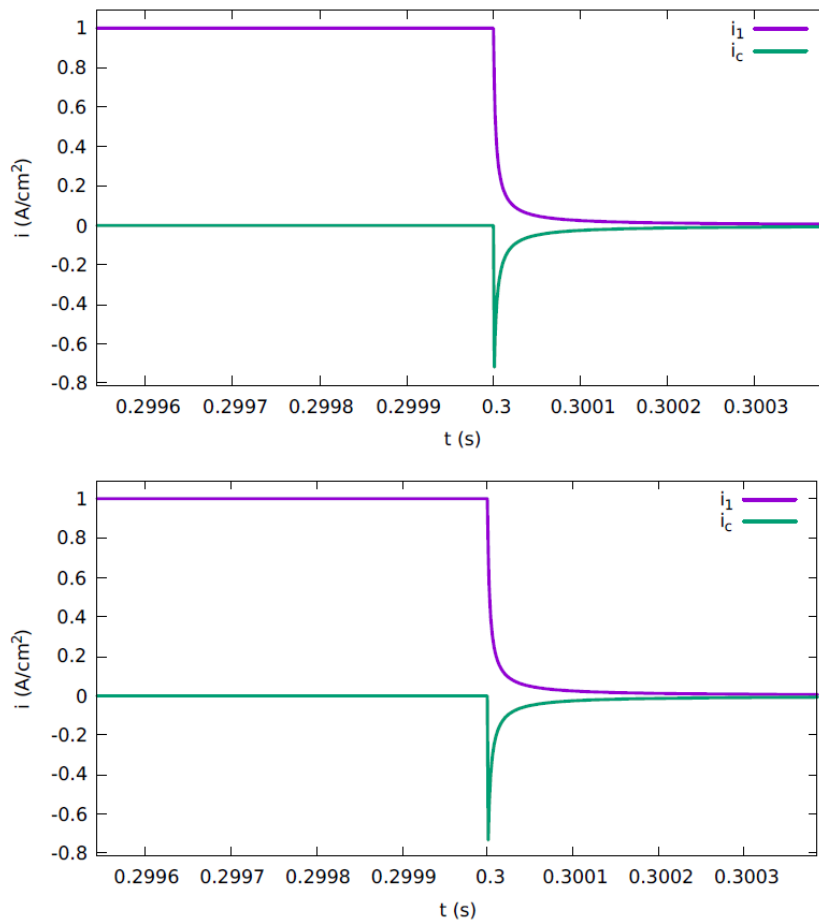
$i_1^0 = 1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ (πάνω) και $i_1^0 = 6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ (κάτω). Χωρητικότητα $C_{dl} = 100 \mu\text{F/cm}^2$.

Η χρονομεταβαλλόμενη κατάσταση της χωρητικής και φαρανταϊκής πυκνότητας ρεύματος κατά τον χρόνο t_{on} παρουσιάζεται στο Σχ. 1.16. Παρατηρείτε ότι κατά τη χρονική στιγμή t_{on} δημιουργείται η ταλάντωση του χωρητικού ρεύματος που λαμβάνει ακαριαία τη μέγιστη τιμή του και στη συνέχεια βαίνει μειούμενο. Κατά τη διάρκεια της μείωσης του χωρητικού ρεύματος αρχίζει να αυξάνει το φαρανταϊκό λαμβάνοντας σύντομα τη μέγιστη τιμή του. Στη συνέχεια, το φαρανταϊκό ρεύμα παραμένει σε μόνιμη κατάσταση. Στο σχήμα αυτό διακρίνεται ότι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής δεν επηρεάζει τη χρονική μεταβολή των επιμέρους ρευμάτων.

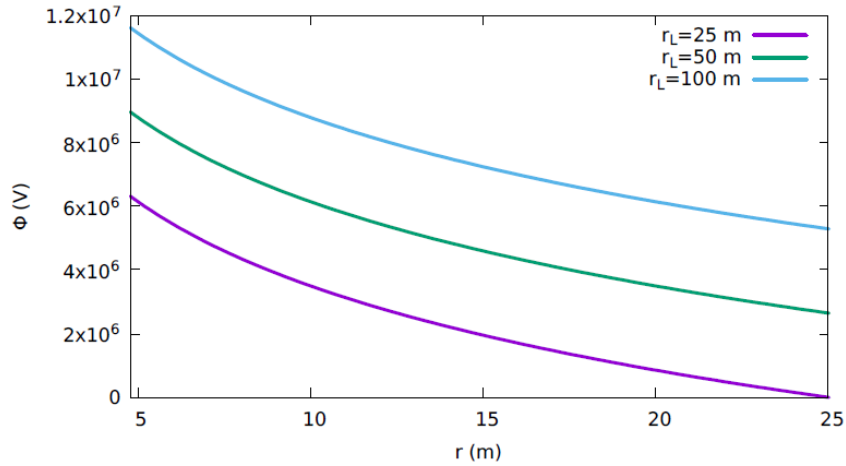


Σχήμα 1. 16: Χωρητική και φαρανταϊκή πυκνότητα ρεύματος στον χρόνο t_{on} για ηλεκτρόδιο ακτίνας $r_s = 4.775 \text{ m}$, ύψους $h = 0.04 \text{ m}$, που διαρρέεται από παλμό ρεύματος $I = 12 \text{ kA}$, για $i_1^0 = 1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ (πάνω) και $i_1^0 = 6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ (κάτω). Χωρητικότητα $C_{dl} = 100 \mu\text{F/cm}^2$.

Η χρονομεταβαλλόμενη κατάσταση της χωρητικής και φαρανταϊκής πυκνότητας ρεύματος κατά τον χρόνο t_{off} παρουσιάζεται στο Σχ. 1.17. Παρατηρείται ότι κατά τη χρονική στιγμή t_{off} δημιουργείται η ταλάντωση του χωρητικού ρεύματος που λαμβάνει ακαριαία την ελάχιστη τιμή του και στη συνέχεια τείνει ταχύτατα προς το μηδέν. Κατά τη διάρκεια της απόσβεσης της ταλάντωσης του χωρητικού ρεύματος αρχίζει να μειώνεται το φαρανταϊκό ρεύμα και τείνει σύντομα στην μηδέν. Στο σχήμα αυτό διακρίνεται ότι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής δεν επηρεάζει τη χρονική μεταβολή των επιμέρους ρευμάτων.



Σχήμα 1. 17: Χωρητική και φαρανταϊκή πυκνότητα ρεύματος στον χρόνο t_{off} για ηλεκτρόδιο ακτίνας $r_s = 4.775 \text{ m}$, ύψους $h = 0.04 \text{ m}$, που διαρρέεται από παλμό ρεύματος $I = 12 \text{ kA}$, για $i_1^0 = 1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ (πάνω) και $i_1^0 = 6 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ (κάτω). Χωρητικότητα $C_{\text{dl}} = 100 \mu\text{F/cm}^2$.



Σχήμα 1. 18: Πτώση τάσης στο έδαφος για ηλεκτρόδιο ακτίνας $r_s = 4.775 \text{ m}$, ύψους $h = 0.04 \text{ m}$, που διαρρέεται από ρεύμα $I = 12000 \text{ A}$, ειδικής αγωγιμότητας εδάφους $\sigma = 0.0125 \text{ S/m}$.

Η ωμική πτώση τάσης κατά τη διάρκεια του παλμού, αν θεωρηθεί ως $r_L = 25 \text{ m}$ απόσταση όπου το δυναμικό είναι μηδέν, θα είναι,

$$\Delta\Phi_{\text{Ohm}} = \frac{12000}{2 \times 3.14159 \times 0.04 \times 0.0125} \ln\left(\frac{25}{4.775}\right) \quad (1.69)$$

δηλαδή,

$$\Delta\Phi_{\text{Ohm}} = 6326.68 \text{ kV} \quad (1.70)$$

Αν τέλος, θεωρήσουμε ότι το δυναμικό ισορροπίας της αντίδρασης είναι $E_{\text{eq}} = -0.25 \text{ V}$, τότε το δυναμικό στη γείωση θα είναι,

$$\Phi_m \approx 0.3 + 6326.68 \times 10^3 - 0.25 \approx 6326.68 \text{ kV} \quad (1.71)$$

Στο Σχ. [1.18](#) παρουσιάζεται η κατανομή του δυναμικού για διαφορετικές τιμές r_L .

Από την παραπάνω ανάλυση παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια ενός παλμού ρεύματος υψηλής έντασης και μικρής χρονικής διάρκειας, το δυναμικό του ηλεκτροδίου βαίνει σχεδόν ακαριαία στην τιμή λειτουργίας του. Συνεπώς, η γείωση πολώνεται ακαριαία και δρα ως άνοδος ή κάθοδος ανάλογα με τη φορά του ρεύματος.

Κεφάλαιο 2

Πειραματικές Διατάξεις και Μέθοδοι

2. 1 Εύρεση κινητικών παραμέτρων

Προκειμένου να γίνει εκτίμηση της συμπεριφοράς της γείωσης σε ελαφρώς όξινο και σε αλκαλικό περιβάλλον και να υπολογιστούν οι κινητικές παράμετροι των αντιδράσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της βολταμμετρίας γραμμικής σάρωσης. Η μέθοδος αυτή συχνά αναφέρεται και ως μέθοδος Tafel και επιτρέπει τον προσδιορισμό των συντελεστών Tafel και της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής σαρώνοντας το δυναμικό του ηλεκτροδίου γραμμικά προς ανοδικότερες ή καθοδικότερες τιμές. Η μέθοδος εφαρμόστηκε με ποτενσιοστάτη PAR 263A σε διάταξη κελιού τριών ηλεκτροδίων. Το ηλεκτροχημικό κελί αποτελούνταν από ένα ποτήρι ζέσεως με περίπου 100mL ηλεκτρολυτικού διαλύματος, ηλεκτρόδιο χαλκού ως εργασίας, ηλεκτρόδιο άνθρακα ως βοηθητικό και ηλεκτρόδιο $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{KCl sat})$ ως αναφοράς. Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά περίπτωση ήταν διαλύματα θειικού νατρίου και καυστικού νατρίου συγκεκριμένου pH το οποίο αναφέρεται παρακάτω. Το ηλεκτρόδιο εργασίας ήταν μορφής δίσκου με εμβαδό 1.78mm^2 . Ο ρυθμός σάρωσης τέθηκε ίσος με 10mV/s και η θερμοκρασία ήταν $T = 299.4\text{K}$. Επιπλέον, επιλέχθηκε διόρθωση της αντισταθμιζόμενης πτώσης τάσης με τη μέθοδο του διακοπτόμενου ρεύματος, όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Οι δοκιμές με ηλεκτρόδιο χαλκού σε ελαφρώς όξινο περιβάλλον πραγματοποιήθηκαν εντός υδατικού διαλύματος Na_2SO_4 , με ειδική αγωγιμότητα $\sigma = 123.2\text{mS/cm}$ και $\text{pH}=5.8$. Οι αντίστοιχες σε αλκαλικό περιβάλλον πραγματοποιήθηκαν εντός υδατικού διαλύματος NaOH με $\text{pH}=13.8$.

Η ίδια διάταξη, συνθήκες και διαλύματα αξιοποιήθηκαν και για τη μελέτη της συμπεριφοράς του ανοξειδωτού χάλυβα για λόγους σύγκρισης, σε ελαφρώς όξινο και σε αλκαλικό περιβάλλον, με μοναδική διαφορά τη χρήση ηλεκτροδίου ανοξειδωτού χάλυβα ως εργασίας με επιφάνεια 5.8mm^2 .

2. 2 Ανοδική οξείδωση χαλκού σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος

2. 2. 1 Διάταξη με επίπεδο κελί (Flat Cell)

Για τη διαπίστωση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο ηλεκτρόδιο γείωσης σε υψηλότερες τιμές δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος αξιοποιήθηκε ποτενσιοστάτης PAR 263A σε διάταξη τριών ηλεκτροδίων και γεννήτρια Delta Elektronika ES030-5 σε διάταξη δύο ηλεκτροδίων. Και στις δύο περιπτώσεις το ηλεκτροχημικό κελί αποτελούνταν από ένα Model K0235 Flat Cell της εταιρίας Princeton Applied Research (PAR), το οποίο απεικονίζεται στο Σχ. 2.1, και ηλεκτρόδια χαλκού ως άνοδο και κάθοδο. Η εκτεθειμένη στο διάλυμα επιφάνεια της ανόδου ήταν κυκλική και ίση με 1cm^2 .

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικά υδατικά διαλύματα, το ένα περιεκτικότητας $5 \times 10^{-5} \text{M H}_2\text{SO}_4$ και 0.375M CuSO_4 και το άλλο $5 \times 10^{-5} \text{M NaOH}$ και 0.375M CuSO_4 , δηλαδή σε τιμές pH 3.5 και 7 αντίστοιχα. Ο τοποθετούμενος όγκος διαλύματος εντός του Flat Cell ήταν περίπου ίσος με 300mL. Στα διαλύματα προστέθηκε επιπλέον ποσότητα CuSO_4 ώστε η τιμή ιοντικής ισχύος τους να διατηρείται σταθερή και ίση με 1.5. Το Na_2SO_4 που χρησιμοποιήθηκε στις προηγούμενες διατάξεις αντικαταστάθηκε προς CuSO_4 προκειμένου να ανάγονται τα ιόντα χαλκού προς στοιχειακό χαλκό στην κάθοδο έναντι των ιόντων υδρογόνου προς αέριο υδρογόνο, εφόσον διαπιστώθηκε η ταχύτερη μεταβολή του pH σε μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος.

Στις δοκιμές με τον ποτενσιοστάτη, το κελί συμπλήρωνε ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{KCl sat})$. Ο ρυθμός σάρωσης και για τις δύο τιμές pH τέθηκε ίσος με 5mV/s.

Στις αρχικές δοκιμές είχε επιλεγθεί διόρθωση της αντισταθμιζόμενης πτώσης τάσης με τη μέθοδο του διακοπόμενου ρεύματος, όμως με την λόγω ρύθμιση ο ποτενσιοστάτης μπορούσε να πραγματοποιήσει σαρώσεις μόνο έως χαμηλές τιμές δυναμικού (περίπου έως 1V). Ως επακόλουθο, οι δοκιμές έγιναν χωρίς διόρθωση της πτώσης τάσης και, άρα, οι προκύπτουσες τιμές δυναμικού είναι υψηλότερες του πραγματικού δυναμικού της γείωσης υπολογισμένο ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το μέγιστο όριο δυναμικού στο οποίο έφθανε ο ποτενσιοστάτης ήταν κατά προσέγγιση τα 9V.

Επόμενο βήμα αποτελούσε η επιβολή διαδοχικών τιμών δυναμικού-ρεύματος μέσω γεννήτριας. Η διαφορά με τις σαρώσεις με ποτενσιοστάτη έγκειται στο ότι στη γεννήτρια τα δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) διαρρέονταν από ρεύμα τέτοιο ώστε να προκύψει η επιθυμητή διαφορά δυναμικού μεταξύ αυτών. Εν αντιθέσει, στον ποτενσιοστάτη επιβαλλόταν ρεύμα στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) τέτοιο ώστε η διαφορά δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς να είναι η επιθυμητή, δηλαδή η επιβαλλόμενη. Στην περίπτωση της γεννήτριας χρησιμοποιήθηκε και το ηλεκτρόδιο $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{KCl sat})$ προκειμένου να μετρηθεί η διαφορά δυναμικού μεταξύ αυτού και του ηλεκτροδίου εργασίας (άνοδος) -με τη βοήθεια βολτομέτρου- και να υπολογιστεί μία πιο ακριβής τιμή του

δυναμικού του ηλεκτροδίου γείωσης. Η αξιοποίηση της γεννήτριας κατέστησε δυνατή τη χαρτογράφηση της συμπεριφοράς του υλικού σε λίγο υψηλότερες τιμές δυναμικού.



Σχήμα 2. 1: Model K0235 Flat Cell της εταιρείας Princeton Applied Research (PAR)

2. 2. 2 Διάταξη με ανοικτό δοχείο

Μία ακόμα διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για να εξακριβωθεί η ηλεκτρόλυση ή μη του νερού σε υψηλότερες τιμές δυναμικού-ρεύματος ήταν αυτή που παρουσιάζεται στο Σχ. 2.2, με γεννήτρια Lamda Gen1500W. Σκοπός αυτών ήταν η συλλογή του παραγόμενου αερίου οξυγόνου που θα υποδείκνυε την οξείδωση του νερού παράλληλα με τη διάλυση του χαλκού.

Το ηλεκτροχημικό κελί του σχήματος συνίστατο από διάλυμα συγκέντρωσης $5 \times 10^{-5} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ και 0.375 M CuSO_4 , δηλαδή pH ίσο με 3.5, από ηλεκτρόδιο γείωσης ως άνοδο και φύλλο χαλκού ως κάθοδο. Ο όγκος του διαλύματος ήταν ίσος με 500mL και το κυανό χρώμα του οφειλόταν στην περιεχόμενη ποσότητα θεικού χαλκού. Το ηλεκτρόδιο γείωσης, επιφάνειας 8.96 cm^2 , βρισκόταν εντός ογκομετρικού σωλήνα ο οποίος περιείχε μέρος του όγκου του διαλύματος, προκειμένου να διαπιστωθεί η έκλυση ή μη αερίου οξυγόνου. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς τοποθετήθηκε πλησίον της γείωσης διαμέσου μονωμένου εξωτερικά σωλήνα (μαύρου χρώματος) και συνδέθηκε σε βολτόμετρο ώστε να μετράται παράλληλα το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια των δοκιμών δεν ήταν σταθερή.



Σχήμα 2. 2: Πειραματική διάταξη επιβολής διαδοχικών τιμών δυναμικού-ρεύματος μέσω γεννήτριας σε διάλυμα περιεκτικότητας $5 \times 10^{-5} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ και 0.375 M CuSO_4 , $\text{pH}=3.5$, όγκου 500mL. Ηλεκτρόδιο γείωσης ως άνοδος εντός του ογκομετρικού κυλίνδρου, φύλλο χαλκού ως κάθοδος και ηλεκτρόδιο αναφοράς πλησίον της ανόδου διαμέσου μονωμένου εξωτερικά σωλήνα (μαύρου χρώματος)

Παρόμοια διάταξη με αυτή του Σχ. 2.2 αξιοποιήθηκε για τον υπολογισμό του ρυθμού διάλυσης του ηλεκτροδίου χαλκού σε τιμές pH 3.5 και 7. Η διαφορά ήταν ότι δεν χρησιμοποιήθηκαν ο ογκομετρικός κύλινδρος και το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η απόσταση μεταξύ ανόδου-καθόδου ήταν περίπου ίση με 6cm. Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια των δοκιμών δεν ήταν σταθερή.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικά υδατικά διαλύματα, το ένα περιεκτικότητας $5 \times 10^{-5} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ και 0.375 M CuSO_4 και το άλλο $5 \times 10^{-5} \text{ M NaOH}$ και 0.375 M CuSO_4 , δηλαδή σε pH 3.5 και 7 αντίστοιχα. Μετά το πέρας κάθε πειράματος η επιφάνεια του ηλεκτροδίου υποβαλλόταν σε καθαρισμό προκειμένου να απομακρυνθεί το συναρμολοζόμενο οξύδιο.

2.3 Επίδραση καθόδου χαλκού σε μεταλλικό υλικό

Επόμενος στόχος ήταν η μελέτη της επίδρασης καθόδου χαλκού σε μεταλλικά υλικά πλησίον αυτής. Για την υλοποίηση αυτού χρησιμοποιήθηκε ηλεκτροχημικό κελί με αγώγιμο μέσο χώμα ειδικής αντίστασης $41\text{K}\Omega\cdot\text{cm}$ κοντά στην ενδεικτική τιμή αντίστασης εδάφους που περιβάλλει μία συμβατική γείωση η οποία είναι ίση με $10\text{K}\Omega\cdot\text{cm}$ [1]. Η ειδική αντίσταση του χώματος μετρήθηκε με αγωγιμόμετρο δύο ηλεκτροδίων τα οποία τοποθετήθηκαν σε απόσταση 1cm.

Επειδή αρχικά συλλέχθηκε ξηρό χώμα, προστέθηκε νερό και, εφόσον η χαμηλή περιεκτικότητα διαλυτών αλάτων στο έδαφος είναι αναμενόμενη, μικρή ποσότητα NaCl ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή αγωγιμότητα. Ως άνοδος αξιοποιήθηκε φύλλο χαλκού και ως κάθοδος χαλκός γείωσης επιφάνειας 60.4cm^2 με μεταξύ τους απόσταση περίπου ίση με 12.5cm. Στο μέσον αυτής της απόστασης τοποθετήθηκαν χαλύβδινες ράβδοι λείας επιφάνειας, μία σκουριασμένη και μία στην οποία το μέταλλο ήταν εκτεθειμένο. Οι ράβδοι είχαν διάμετρο 1.2cm και ήταν βυθισμένες στο χώμα κατά 3.1cm. Συνεπώς, η εκτεθειμένη επιφάνεια κάθε ράβδου στην άνοδο και στην κάθοδο ήταν περίπου ίση με 5.84cm^2 . Ο όγκος του αγώγιμου μέσου ήταν ίσος με 585cm^3 κατά προσέγγιση, και η ηλεκτρολύση έγινε με τη βοήθεια γεννήτριας Lamda Gen1500W.

Κεφάλαιο 3

Πειραματικά Αποτελέσματα

3. 1 Ηλεκτροχημική συμπεριφορά ηλεκτροδίου χαλκού σε όξινο περιβάλλον

Στο Σχ. 3.1 παρουσιάζεται μία τυπική καμπύλη ανοδικής οξείδωσης του χαλκού σε ελαφρώς όξινο pH -ίσο με 5.8-, παρουσία φυσικά διαλυμένου οξυγόνου (μαύρη καμπύλη). Κατά την ανοδική σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου παρατηρούμε ότι αρχικά η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται εκθετικά, ενώ στη συνέχεια αποικτά μία οριακή τιμή $i_L = 0.019 \text{ A/cm}^2$, έπειτα από μία σχετικά απότομη μείωση. Αυτό υποδηλώνει το σχηματισμό στρώματος οξειδίου, γεγονός που αντιτίθεται στη θεωρητική πρόβλεψη του διαγράμματος Rourbaix (Σχ. 1.11).

Από την περιοχή της εκθετικής αύξησης του ρεύματος, η οποία αντιστοιχεί την αντίδραση οξείδωσης του χαλκού, μπορεί να προσδιορισθεί ο ανοδικός συντελεστής Tafel, καθώς και η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης. Η εξάρτηση του ρεύματος από το δυναμικό αναμένεται να ακολουθεί τη σχέση,

$$E = E_{\text{corr}} - \beta_a \log i_{\text{corr}} + \beta_a \log i \quad (4.1)$$

όπου $E_{\text{corr}} = 0.03 \text{ V}$. Η γραμμική καμπύλη που προκύπτει παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα, από την οποία προσδιορίζονται οι παρακάτω τιμές,

$$\beta_a = 0.032 \text{ V} \quad (4.2)$$

$$i_{\text{corr}} = 7 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2 \quad (4.3)$$

Η τιμή του ανοδικού συντελεστή Tafel επιτρέπει τον προσδιορισμό του μηχανισμού ηλεκτροδιάλυσης του χαλκού στο συγκεκριμένο pH. Ας θεωρήσουμε ότι η αντίδραση ανοδικής οξείδωσης του χαλκού προς τα δισθενή ιόντα του ακολουθεί ένα μηχανισμό δύο σταδίων,



Αν το δεύτερο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό, τότε το πρώτο βρίσκεται σε ισορροπία,

$$i_1 = Fk_1 e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} - Fk_{-1}C_{\text{Cu}^+} e^{-\frac{aF}{RT}E} = 0 \quad (4.6)$$

Συνεπώς, η συγκέντρωση του ενδιαμέσου μονοσθενούς χαλκού θα είναι,

$$C_{\text{Cu}^+} = \frac{k_1}{k_{-1}} e^{\frac{F}{RT}E} \quad (4.7)$$

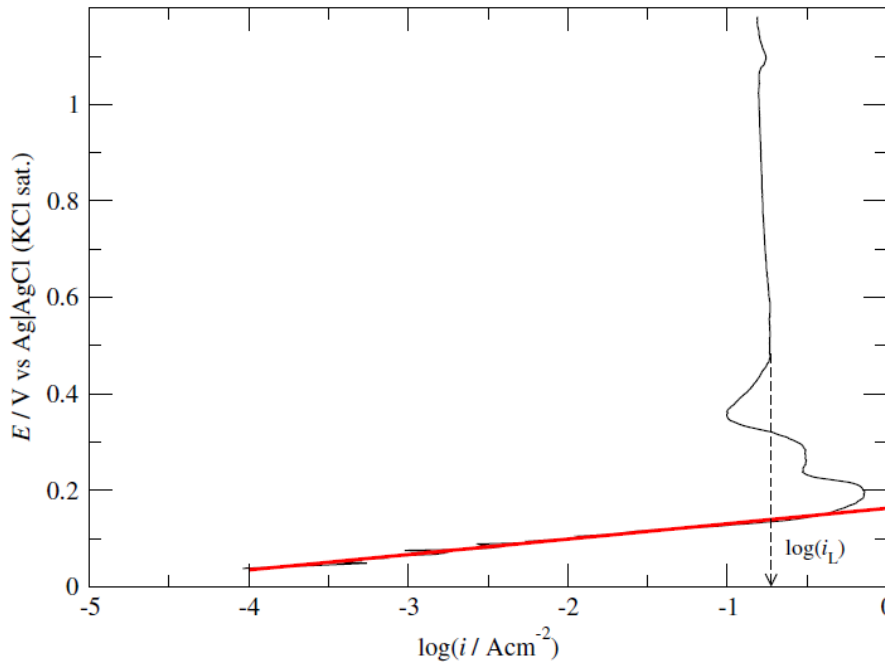
Το συνολικό ρεύμα αναγωγής $i=2i_2$ καθορίζεται από το δεύτερο στάδιο και προκύπτει,

$$i = 2F \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} e^{\frac{(2-a)F}{RT}E} \quad (4.8)$$

Επομένως, σύμφωνα με τον προκείμενο μηχανισμό και για $a=0.5$ αναμένεται ανοδικός συντελεστής Tafel,

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{(2-a)F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 299.4}{1.5 \times 96500} = 0.0396 \text{ V} \quad (4.9)$$

ο οποίος έχει τιμή πολύ κοντά στην πειραματικά προσδιοριζόμενη. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι για όξινα pH οι προσδιοριζόμενες τιμές ανοδικού συντελεστή Tafel παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες, αλλά οι τιμές του E_{corr} , i_{corr} και i_L παρουσιάζουν μεταβολές που εξαρτώνται από το pH και την προετοιμασία του ηλεκτροδίου [22, 23, 24].

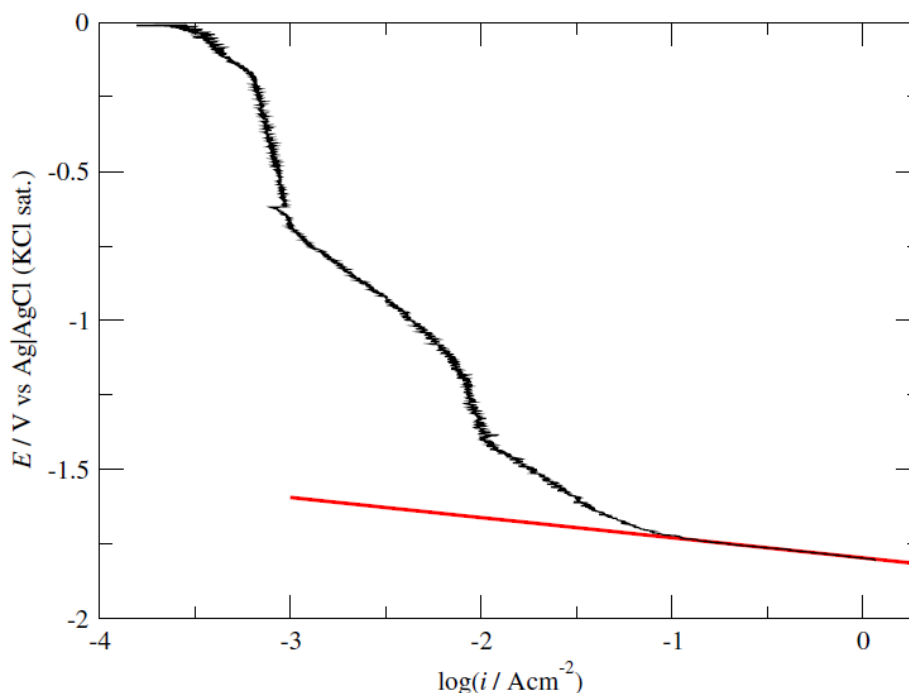


Σχήμα 3. 1: Ανοδική οξείδωση ηλεκτροδίου χαλκού σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 , με ειδική αγωγιμότητα $\sigma = 123.2 \text{ mS/cm}$, $\text{pH} = 5.8$ και $T = 299.4 \text{ K}$. Ταχύτητα σάρωσης

$\nu = 10 \text{ mV/s}$. Διόρθωση της αντισταθμιζόμενης πτώσης τάσης με τη μέθοδο του διακοπτόμενου ρεύματος.

Η καμπύλη του Σχ. 3.1 εκτείνεται έως την τιμή δυναμικού 1.2V. Περαιτέρω αύξηση του δυναμικού έως τα 10V δε μεταβάλλει πρακτικά την τιμή του ρεύματος η οποία παραμένει περίπου ίση με i_L . Συνεπώς, ως και τα 10V δεν παρατηρείται αύξηση του ρεύματος λόγω της διάρρηξης του στρώματος που οδηγεί σε οριακό ρεύμα ή λόγω της οξείδωσης του νερού προς μοριακό οξυγόνο. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι προκειμένου να περάσει ρεύμα μεγαλύτερο από i_L , το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα πρέπει να αποκτήσει τιμή μεγαλύτερη των 10V.

Η καθοδική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου χαλκού σε $\text{pH}=5.8$ παρουσιάζεται στο Σχ. 3.2. Κατά την καθοδική σάρωση του δυναμικού αναμένεται η αναγωγή των όποιων επιφανειακών στρωμάτων (οξειδίων και υποοξειδίων χαλκού) [25], καθώς και η αναγωγή των ιόντων υδρογόνου προς αέριο υδρογόνο,



Σχήμα 3. 2: Καθοδική αναγωγή ηλεκτροδίου χαλκού σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 , με ειδική αγωγιμότητα $\sigma = 123.2 \text{ mS/cm}$, $\text{pH}=5.8$ και $T = 299.4 \text{ K}$. Ταχύτητα σάρωσης $\nu = 10 \text{ mV/s}$. Διόρθωση της αντισταθμιζόμενης πτώσης τάσης με τη μέθοδο του διακοπτόμενου ρεύματος.

Ο πειραματικά προσδιοριζόμενος καθοδικός συντελεστής Tafel για την αναγωγή προς αέριο υδρογόνο υπολογίζεται από την κόκκινη καμπύλη του σχήματος και είναι ίσος με,

$$\beta_c = 0.067 \text{ V} \quad (4.11)$$

Στους πιθανούς μηχανισμούς για την αναγωγή του ιόντος υδρογόνου συγκαταλέγεται ο μηχανισμός Volmer-Tafel,



όπου με S συμβολίζονται οι επιφανειακές θέσεις που είναι διαθέσιμες για προσρόφηση. Το πρώτο στάδιο πρέπει να επαναληφθεί δύο φορές για να ολοκληρωθεί ο μηχανισμός. Αν το δεύτερο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό, τότε το πρώτο βρίσκεται σε ισορροπία και η συγκέντρωση του ενδιάμεσου προσροφημένου υδρογόνου είναι,

$$i_1 = Fk_1 C_H C_S e^{-\frac{aF}{RT}E} - Fk_{-1} C_{SH} e^{\frac{(1-a)F}{RT}E} = 0 \Rightarrow C_{SH} = \frac{K_1 C_H C_{S_0} e^{-\frac{F}{RT}E}}{1 + K_1 C_H e^{-\frac{F}{RT}E}} \quad (4.14)$$

όπου C_{S_0} η συνολική επιφανειακή συγκέντρωση των ενεργών κέντρων. Το καθοδικό ρεύμα υπό τη συνθήκη $K_1 C_H e^{-\frac{F}{RT}E} \ll 1$ θα είναι,

$$i = 2Fk_2 K_1^2 C_H^2 C_{S_0}^2 e^{-\frac{2F}{RT}E} \quad (4.15)$$

με καθοδικό εκθέτη Tafel,

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{2F} = 0.03 \text{ V} \quad (4.16)$$

Ο μηχανισμός Volmer-Tafel για ηλεκτροχημικές αντιδράσεις είναι αντίστοιχος του μηχανισμού Langmuir-Hinshelwood για χημικές αντιδράσεις.

Άλλος πιθανός μηχανισμός είναι ο Volmer-Heyrovsky,



Αν το πρώτο στάδιο είναι σε ισορροπία και υπό τη συνθήκη $K_1 C_H e^{-\frac{F}{RT}E} \ll 1$, το ρεύμα δίνεται από τη σχέση,

$$i = 2Fk_2K_1C_H^2C_{S^0}e^{-\frac{(1+a)F}{RT}E} \quad (4.19)$$

όπου για $\alpha=0.5$ ο καθοδικός συντελεστής Tafel προκύπτει,

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{(1+a)F} = 0.04 \text{ V} \quad (4.20)$$

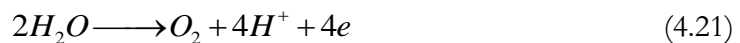
Παρότι οι πειραματικές τιμές διαφέρουν, πιο πιθανός μηχανισμός φαίνεται να είναι ο μηχανισμός Volmer-Heyrovsky [26, 27].

Ο μηχανισμός Volmer-Heyrovsky για ηλεκτροχημικές αντιδράσεις είναι αντίστοιχος του μηχανισμού Eley-Rideal για χημικές αντιδράσεις.

3. 2 Ηλεκτροχημική συμπεριφορά ηλεκτροδίου χαλκού σε αλκαλικό περιβάλλον

Η ανοδική συμπεριφορά του χαλκού σε αλκαλικό διάλυμα είναι πολύ διαφορετική από αυτή σε όξινο. Στο Σχ. 3.3 παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη για pH ίσο με 13.8. Η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος προκύπτει ίση με -0.230V , καθοδικότερη κατά 0.260V από την αντίστοιχη σε όξινο διάλυμα. Επίσης, παρατηρείται μία περιοχή παθητικοποίησης από τα 0.1 έως τα 0.5V όπου το παθητικό ρεύμα έχει πολύ χαμηλή τιμή $i_p = 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

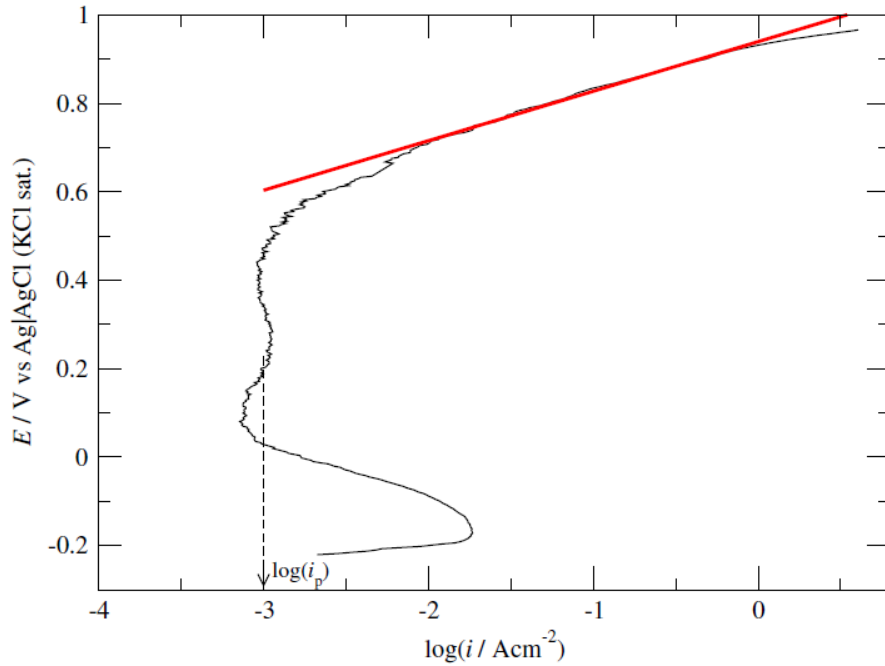
Καθώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου λαμβάνει τιμές ανοδικότερες των 0.5V , το ρεύμα αυξάνεται δραστικά. Η αύξηση του ρεύματος συνοδεύεται από έντονη έκλυση φυσαλίδων πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι για δυναμικά ανοδικότερα των 0.5V , στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου χαλκού λαμβάνει χώρα η ανοδική οξείδωση του νερού, σύμφωνα με το συνολική αντίδραση,



Η προκείμενη αντίδραση είναι θερμοδυναμικά επιτρεπτή σε αυτές τις τιμές δυναμικού, καθώς, σύμφωνα με την εξίσωση Nernst και για $E^0 = 1.229 \text{ V vs SHE}$,

$$E_{eq} = E^0 - 0.059 \text{ pH} = 0.409 \text{ V vs SHE} \quad (4.22)$$

δηλαδή $E_{eq} = 0.187 \text{ V vs Ag|AgCl (KCl sat)}$.



Σχήμα 3. 3: Ανοδική οξείδωση ηλεκτροδίου χαλκού σε διάλυμα NaOH, pH=13.8 και $T = 299.4\text{K}$. Ταχύτητα σάρωσης $v = 10\text{mV/s}$. Διόρθωση της αντισταθμιζόμενης πτώσης τάσης με τη μέθοδο του διακοπόμενου ρεύματος.

Η τιμή του συντελεστή Tafel για την αντίδραση αυτή προκύπτει από τη γραμμική καμπύλη (κόκκινη) του Σχ. 3.3,

$$E = E_{\text{eq}} - \beta_a \log i^0 + \beta_a \log i \quad (4.23)$$

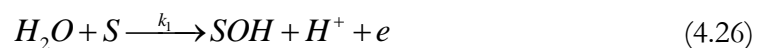
και είναι,

$$\beta_a = 0.112\text{V} \quad (4.24)$$

ενώ η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής ισούται με,

$$i^0 = 1.9 \times 10^{-7}\text{A/cm}^2 \quad (4.25)$$

Η τιμή του ανοδικού συντελεστή Tafel επιτρέπει τον προσδιορισμό του μηχανισμού έκλυσης οξυγόνου. Μεταξύ των πιθανών μηχανισμών ας θεωρήσουμε το μηχανισμό μέσω οξειδίου (oxide path mechanism). Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε τρία στάδια κατά τον ακόλουθο τρόπο,





όπου S οι διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις για προσρόφηση. Να σημειωθεί ότι για να ολοκληρωθεί ο μηχανισμός το πρώτο στάδιο θα πρέπει να επαναληφθεί τέσσερις φορές. Αν αυτό το στάδιο καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης, τότε το ολικό ανοδικό ρεύμα θα είναι,

$$i = Fk_1 C_{H_2O} C_S e^{\frac{(1-a)F}{RT} E} \quad (4.30)$$

θεωρώντας καλυπτικότητα $\theta \rightarrow 0$. Εφόσον οι συγκεντρώσεις του νερού και των επιφανειακών θέσεων δεν εξαρτώνται από το δυναμικό, η παραπάνω σχέση γράφεται,

$$i = Fk_1' e^{\frac{(1-a)F}{RT} E} \quad (4.31)$$

Ο ανοδικός συντελεστής Tafel για $a = 0.5$ υπολογίζεται,

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{(1-a)F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 299.4}{0.5 \times 96500} = 0.119 \text{ V} \quad (4.32)$$

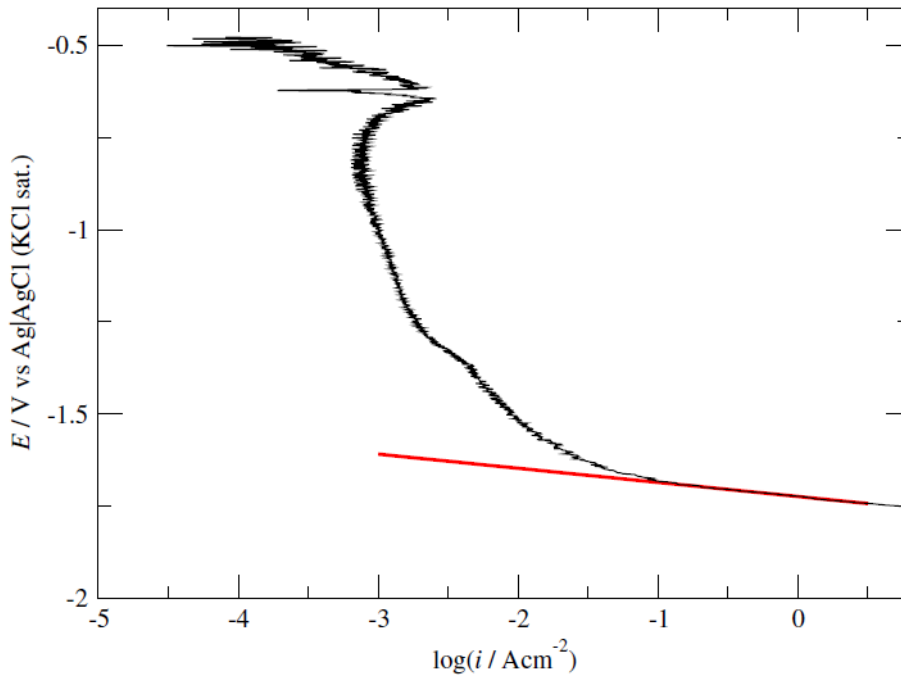
Συμπεραίνεται ότι ο πειραματικός και θεωρητικός συντελεστής Tafel πρακτικά ταυτίζονται. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι για αλκαλικά pH οι προσδιοριζόμενες τιμές ανοδικού συντελεστή Tafel που αντιστοιχούν στην οξείδωση του νερού παραμένουν πρακτικά αμετάβλητες, ενώ οι τιμές του E_{corr} , i_{corr} και i_L παρουσιάζουν μεταβολές που εξαρτώνται από το pH και την προετοιμασία του ηλεκτροδίου [14, 28, 29].

Η καμπύλη του Σχ. 3.3 εκτείνεται έως την τιμή δυναμικού 1V. Περαιτέρω αύξηση του δυναμικού οδηγεί σε εκθετική αύξηση ρεύματος λόγω της οξείδωσης του νερού. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι όταν ο χαλκός λειτουργεί ως άνοδος σε αλκαλικά διαλύματα, επιτρέπει τη διέλευση μεγάλης πυκνότητας ρεύματος με υπέρταση που δεν ξεπερνά τα 2V.

Η καθοδική σάρωση ηλεκτροδίου χαλκού σε διάλυμα τιμής pH ίσης με 13.8 παρουσιάζεται στο Σχ. 3.4 (μαύρη καμπύλη). Κατά την καθοδική μεταβολή του δυναμικού παρατηρείται η αναγωγή των επιφανειακών ειδών [25] και στη συνέχεια η απότομη αύξηση του ρεύματος λόγω της αναγωγής του νερού προς αέριο υδρογόνο. Ο καθοδικός συντελεστής Tafel που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη αντίδραση προσδιορίζεται από την κόκκινη καμπύλη και είναι,

$$\beta_c = 0.038 \text{ V} \quad (4.33)$$

γεγονός που υποδηλώνει μηχανισμό Volmer-Heyrovsky.



Σχήμα 3. 4: Καθοδική αναγωγή ηλεκτροδίου χαλκού σε υδατικό διάλυμα NaOH , $\text{pH}=13.8$ και $T=299.4\text{K}$. Ταχύτητα σάρωσης $v=10\text{mV/s}$. Διόρθωση της αντισταθμιζόμενης πτώσης τάσης με τη μέθοδο του διακοπτόμενου ρεύματος.

3. 3 Ηλεκτροχημική συμπεριφορά ανοξειδωτου χάλυβα σε όξινο περιβάλλον

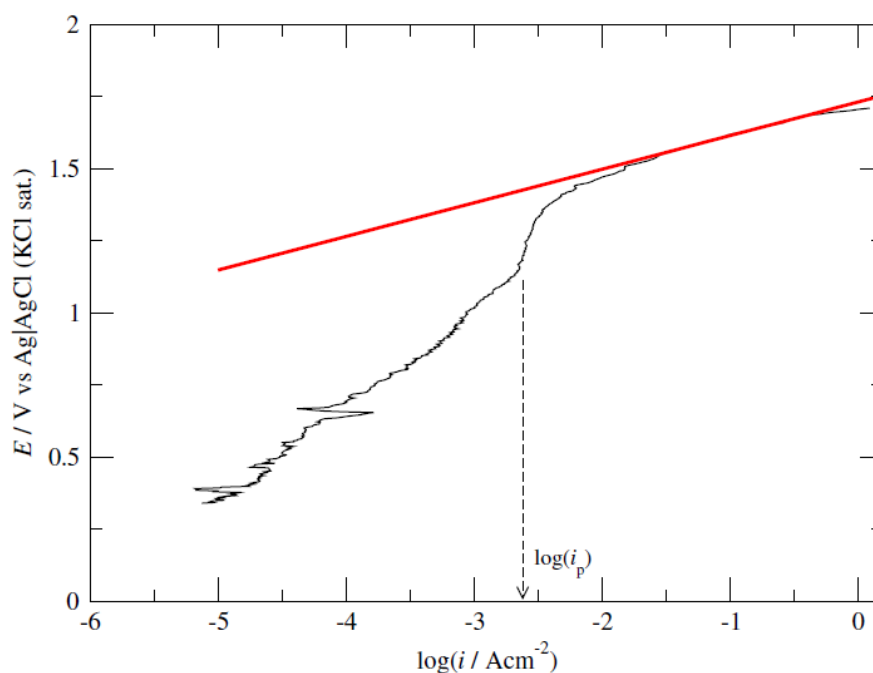
Τα αποτελέσματα που έχουν παρουσιασθεί ως αυτή τη στιγμή υποδηλώνουν ότι η λειτουργία του χαλκού ως άνοδος είναι προβληματική καθώς για πυκνότητες ρεύματος πάνω από περίπου 0.2A/cm^2 απαιτείται υπέρταση μεγαλύτερη των 10V . Επιπλέον, δεν έχει ακόμα διαπιστωθεί αν και εφόσον η οξείδωση του νερού είναι εφικτή σε άνοδο χαλκού, αν το μέσο είναι ελαφρώς όξινο. Το προκείμενο πρόβλημα αίρεται στην περίπτωση των αλκαλικών διαλυμάτων, καθώς επίσης αν ως άνοδος χρησιμοποιηθεί άλλο υλικό το οποίο εμφανίζει χαμηλό ρυθμό διάβρωσης αλλά και κινητικά γρήγορη οξείδωση του νερού.

Ως παράδειγμα εξετάζεται η περίπτωση του Σχ. 3.5 (μαύρη καμπύλη) που αφορά την ανοδική οξείδωση του χάλυβα SS-304 σε περιβάλλον με $\text{pH} 5.8$. Ο ανοξειδωτος χάλυβας έχει επιλεγεί αφενός γιατί είναι ένα κράμα ανθεκτικό στη διάβρωση και, αφετέρου, επειδή είναι ένα τεχνολογικό υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως και έχει σχετικά χαμηλό κόστος. Όπως φαίνεται, ο χάλυβας παραμένει παθητικοποιημένος ως και σε δυναμικό περίπου 1V , όπου το παθητικό ρεύμα είναι αρκετά μικρότερο του $i_p = 3.5 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$, εν αντιθέσει με

το χαλκό που οξειδωνόταν απευθείας προς τα δισθενή ιόντα του. Για ανοδικότερες τιμές δυναμικού σημειώνεται αύξηση του ρεύματος και ταυτόχρονα έντονη έκλυση φυσαλίδων στην επιφάνεια του χάλυβα. Στο δυναμικό αυτό και σε pH ίσο με 5.8 η ηλεκτρόλυση του νερού είναι εφικτή καθώς,

$$E_{eq} = E^0 - 0.059 pH = 0.884 \text{ V vs SHE} \quad (4.34)$$

δηλαδή $E_{eq} = 0.662 \text{ V vs Ag|AgCl (KCl sat)}$.



Σχήμα 3. 5: Ανοδική οξείδωση ηλεκτροδίου ανοξειδωτού χάλυβα SS-304 σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 , με ειδική αγωγιμότητα $\sigma = 123.2 \text{ mS/cm}$, $\text{pH} = 5.8$ και $T = 299.4 \text{ K}$. Ταχύτητα σάρωσης $\nu = 10 \text{ mV/s}$. Διόρθωση της αντισταθμιζόμενης πτώσης τάσης με τη μέθοδο του διακοπόμενου ρεύματος.

Από την κλίση της γραμμικής (ιόνικης) καμπύλης προκύπτουν ο ανοδικός συντελεστής Tafel,

$$\beta_a = 0.117 \text{ V} \quad (4.35)$$

και το ρεύμα ανταλλαγής,

$$i^0 = 7 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2 \quad (4.36)$$

Ο ανοδικός συντελεστής Tafel πρακτικά ταυτίζεται με τον θεωρητικό εφόσον ισχύει ο μηχανισμός σχηματισμού οξειδίου και το πρώτο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό.

Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής έχει αρκετά χαμηλή τιμή υποδηλώνοντας σχετικά αργή κινητική.

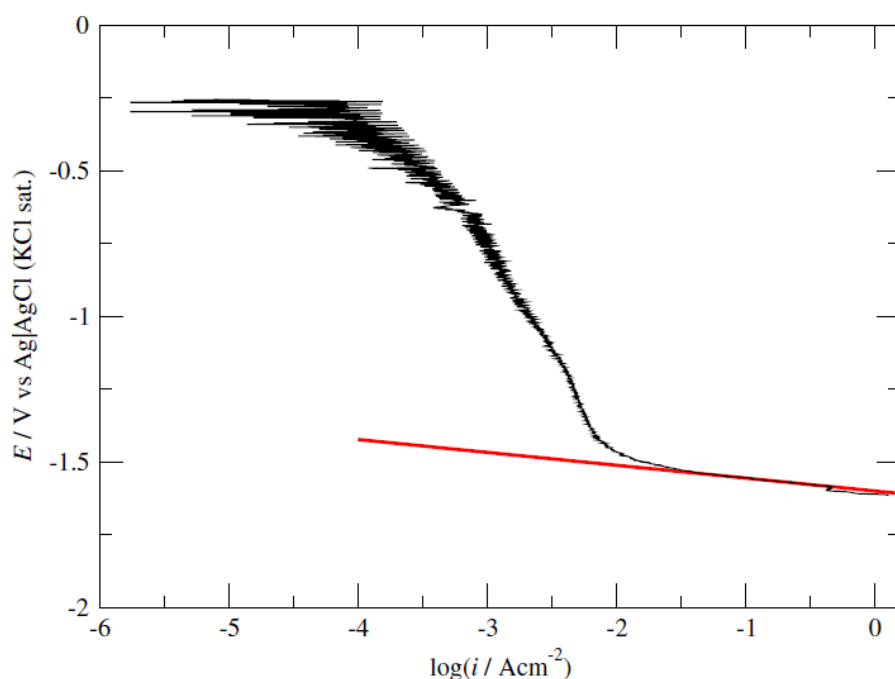
Η καμπύλη του Σχ. 3.5 εκτείνεται έως τιμή δυναμικού ίση με 1.5V. Περαιτέρω αύξηση του δυναμικού οδηγεί σε εκθετική αύξηση του ρεύματος λόγω της οξειδωσης του νερού. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι όταν ο χάλυβας SS-304 λειτουργεί ως άνοδος σε ελαφρώς όξινα διαλύματα, επιτρέπει τη διέλευση μεγάλης πυκνότητας ρεύματος με υπέρταση που δεν ξεπερνά τα 2V.

Συνεχίζοντας, στο Σχ. 3.6 παρουσιάζεται η καμπύλη καθοδικής αναγωγής σε ηλεκτρόδιο χάλυβα. Η έκλυση υδρογόνου παρατηρείται καθοδικότερα των -1.4V και ο καθοδικός συντελεστής Tafel είναι,

$$\beta_c = 0.044 \text{ V} \quad (4.37)$$

Η προκύπτουσα τιμή πρακτικά ταυτίζεται με τη θεωρητικά προβλεπόμενη από το μηχανισμό Volmer-Heyrovsky.

Από την παραπάνω ανάλυση διαπιστώνεται ότι το ηλεκτρόδιο ανοξειδωτού χάλυβα μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν οι πυκνότητες ρευμάτων που τον διαρρέουν είναι υψηλές, τόσο ως άνοδος όσο και ως κάθοδος, θεωρώντας ότι η διάβρωση του υλικού αυτού είναι χαμηλή σε ελαφρώς όξινα pH.



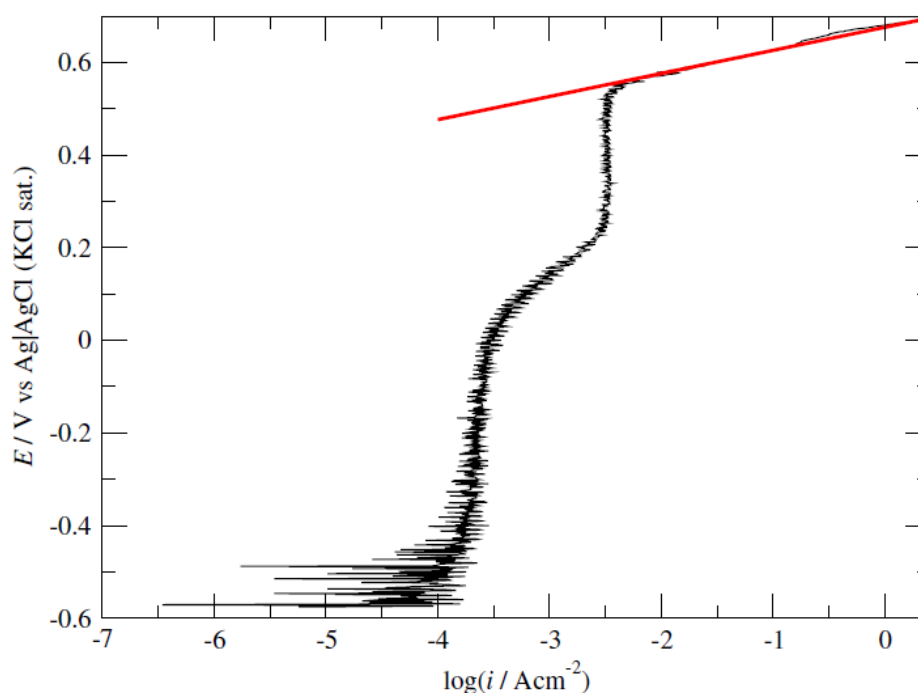
Σχήμα 3. 6: Καθοδική αναγωγή ηλεκτροδίου ανοξειδωτού χάλυβα SS-304 σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 , με ειδική αγωγιμότητα $\sigma = 123.2 \text{ mS/cm}$, $\text{pH} = 5.8$ και $T = 299.4 \text{ K}$. Ταχύτητα σάρωσης $v = 10 \text{ mV/s}$. Διόρθωση της αντισταθμιζόμενης πτώσης τάσης με τη μέθοδο του διακοπτόμενου ρεύματος.

3. 4 Ηλεκτροχημική συμπεριφορά ανοξειδωτου χάλυβα σε αλκαλικό περιβάλλον

Στο Σχ. 3.7 παρουσιάζεται η ανοδική οξείδωση ηλεκτροδίου ανοξειδωτου χάλυβα σε pH 13.8 (μαύρη καμπύλη). Ο χάλυβας παραμένει παθητικοποιημένος ως και σε δυναμικό περίπου 0.2V, όπου το παθητικό ρεύμα είναι αρκετά μικρότερο της τιμής των $3 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Η έκλυση υδρογόνου παρατηρείται σε δυναμικά ανοδικότερα των 0.5V και από την κλίση της κόκκινης καμπύλης υπολογίζεται ο ανοδικός συντελεστής Tafel,

$$\beta_a = 0.05 \text{ V} \quad (4.38)$$

Η εντυπωσιακά χαμηλή τιμή του συντελεστή Tafel προσεγγίζει τη θεωρητικά προβλεπόμενη από το μηχανισμό μέσω οξειδίου, αν το δεύτερο στάδιο είναι αυτό που καθορίζει το ρυθμό. Η εν λόγω θεωρητικά προβλεπόμενη τιμή υπολογίζεται ίση με 0.03V.

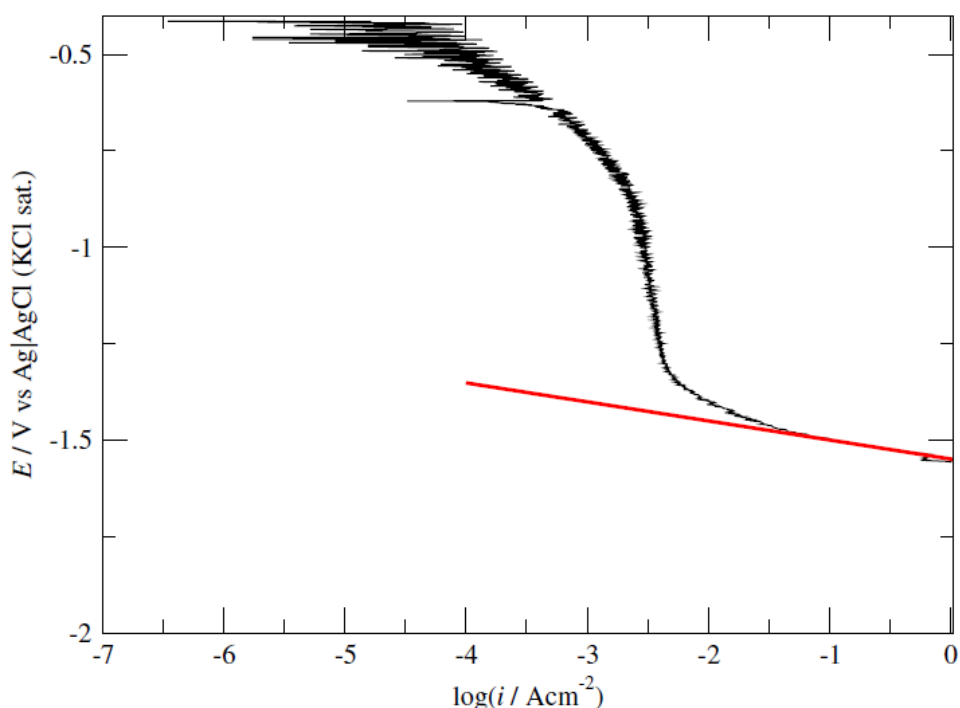


Σχήμα 3. 7: Ανοδική οξείδωση ηλεκτροδίου ανοξειδωτου χάλυβα SS-304 σε υδατικό διάλυμα NaOH, pH=13.8 και $T = 299.4 \text{ K}$. Ταχύτητα σάρωσης $v = 10 \text{ mV/s}$. Διόρθωση της αντισταθμιζόμενης πτώσης τάσης με τη μέθοδο του διακοπτόμενου ρεύματος.

Τέλος, στο Σχ. 3.8 παρουσιάζεται η καθοδική αναγωγή ηλεκτροδίου ανοξείδωτου χάλυβα σε pH 13.8 (μαύρη καμπύλη). Η έκλυση υδρογόνου σημειώνεται σε δυναμικά καθοδικότερα των -1.4V και ο συντελεστής Tafel υπολογίζεται από την κλίση της κόκκινης καμπύλης,

$$\beta_c = 0.05 \text{ V} \quad (4.39)$$

Η τιμή του προκύπτον συντελεστή Tafel πλησιάζει τη θεωρητικά προβλεπόμενη από το μηχανισμό Volmer-Heyrovsky η οποία ισούται με 0.04V.



Σχήμα 3. 8: Καθοδική αναγωγή ηλεκτροδίου ανοξείδωτου χάλυβα SS-304 σε υδατικό διάλυμα NaOH, pH=13.8 και $T = 299.4 \text{ K}$. Ταχύτητα σάρωσης $v = 10 \text{ mV/s}$. Διόρθωση της αντισταθμιζόμενης πτώσης τάσης με τη μέθοδο του διακοπτόμενου ρεύματος.

3. 5 Ηλεκτροχημική συμπεριφορά ηλεκτροδίου χαλκού σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος

3. 5. 1 Ποιοτικές παρατηρήσεις σε όξινο περιβάλλον

Συνεχίζοντας την πορεία προς την κατανόηση της απόκρισης μίας συμβατικής γείωσης καθώς διαρρέεται από παλμό συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος υψηλής έντασης, επιχειρήθηκε

η μελέτη της συμπεριφοράς του συστήματος σε υψηλότερες τιμές δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος. Ιδιαίτερα, στόχος ήταν να διαπιστωθεί αν η οξείδωση του νερού είναι εφικτή σε άνοδο χαλκού αν το μέσο είναι όξινο ή ουδέτερο. Αυτό επετεύχθη με την επιβολή υψηλών τιμών δυναμικού (ανοδική λειτουργία γείωσης), αρχικά με ποτενσιοστάτη και έπειτα με γεννήτρια, εντός Flat Cell σε δύο διαφορετικές τιμές pH -συγκεκριμένα, σε pH ίσο με 3.5 και 7.

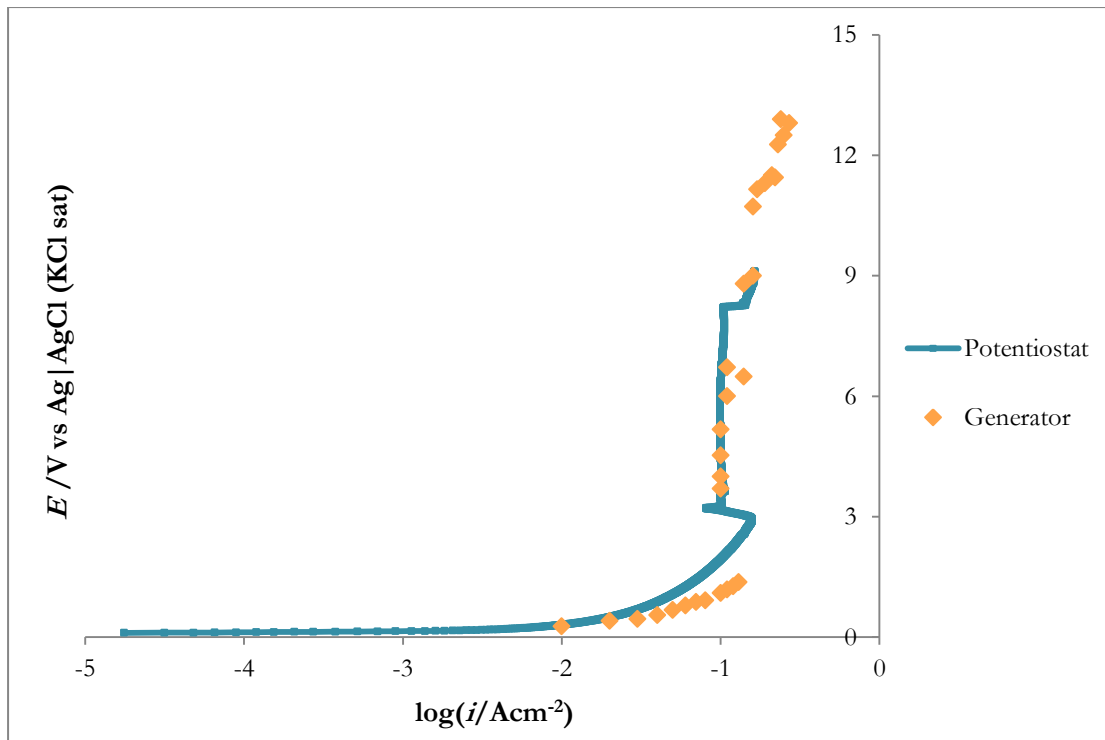
Στο Σχ. 3.9 παρουσιάζεται η καμπύλη ανοδικής οξείδωσης του ηλεκτροδίου χαλκού σε όξινο pH (κυανή καμπύλη). Η καμπύλη εμφανίζει εξαιρετική ομοιότητα με την αντίστοιχη του Σχ. 3.1 σε ελαφρώς όξινο pH. Και εδώ η πυκνότητα ρεύματος αρχικά αυξάνεται εκθετικά, ενώ στη συνέχεια αποκτά μία οριακή τιμή $i_p \approx 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, έπειτα από μία σχετικά απότομη μείωση. Οι τιμές δυναμικού που αναγράφονται στον κατακόρυφο άξονα δεν αντιπροσωπεύουν το πραγματικό δυναμικό του ηλεκτροδίου καθώς στις δοκιμές αυτές δεν έχει διορθωθεί η μη αντισταθμιζόμενη πτώση τάσης. Επομένως, οι λογαριθμισμένες τιμές πυκνότητας ρεύματος αντιστοιχούν σε μικρότερες τιμές δυναμικού, γεγονός που δικαιολογεί και τη σχεδόν ταύτιση των δύο σχημάτων.

Το δυναμικό ισορροπίας μετρήθηκε πριν από την έναρξη της μέτρησης ίσο με 107mV. Σύμφωνα με την κυανή καμπύλη η αυξητική τάση του ρυθμού διάλυσης φαίνεται να ανακόπτεται περίπου στα 3V. Η πτώση του ρυθμού αποδίδεται στο σχηματισμό στρώματος ενός εκ των δύο οξειδίων του χαλκού (CuO ή Cu_2O) στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ελαττώνοντας, έτσι, την εκτεθειμένη επιφάνεια του μετάλλου [25, 30]. Μικρότερη διαθέσιμη επιφάνεια για τη διεξαγωγή της αντίδρασης οξείδωσης του χαλκού συνεπάγεται χαμηλότερο ρυθμό αντίδρασης. Ο οριζόντιος άξονας του σχήματος αντιπροσωπεύει -σε λογαριθμική κλίμακα- το λόγο του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα προς την ολική επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου και όχι την ενεργή επιφάνεια αντίδρασης. Επομένως, οι διακυμάνσεις της πυκνότητας ρεύματος είναι ανάλογες του ρεύματος.

Η περιοχή παθητικοποίησης του μετάλλου εκτείνεται ως τα 9V περίπου όπου και παρατηρείται εκ νέου αύξηση του ρυθμού διάλυσης. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα πειραματικά σημεία της ανοδικής οξείδωσης του χαλκού με χρήση γεννήτριας (πορτοκαλί σημεία), τα οποία εκτείνονται ως τα 13V περίπου. Η ανύψωση της τιμής του ρυθμού οφείλεται στην διάρρηξη του συναρμολογούμενου στρώματος οξειδίου. Ιδιαίτερα, παρατηρείται μία συνεχής αύξηση της τιμής της πυκνότητας ρεύματος σε υψηλότερες τιμές δυναμικού, χωρίς όμως να συνοδεύεται από έκλυση φυσαλίδων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Συνεπώς, φαίνεται να μη συμβαίνει οξείδωση του νερού σε άνοδο χαλκού σε αυτό το pH, παρά μόνο διάλυση του χαλκού η οποία εντείνεται σε υψηλότερες τιμές δυναμικού.

Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια των δοκιμών αυξανόταν σημαντικά σε σημείο που εξατμιζόταν μικρή ποσότητα του διαλύματος. Μετά το πέρας κάθε πειράματος, στην άνοδο τοποθετούνταν ηλεκτρόδιο καθαρής επιφάνειας.

Οι μικρές αποκλίσεις των δύο καμπυλών αποδίδονται είτε σε απειροστές μεταβολές της θέσης του ηλεκτροδίου αναφοράς κατά τη μέτρηση της διαφοράς δυναμικού με το βολτόμετρο είτε σε μικρές διαταραχές του κελιού που οδήγησαν σε πρόωρη καταβύθιση του στρώματος οξειδίου.

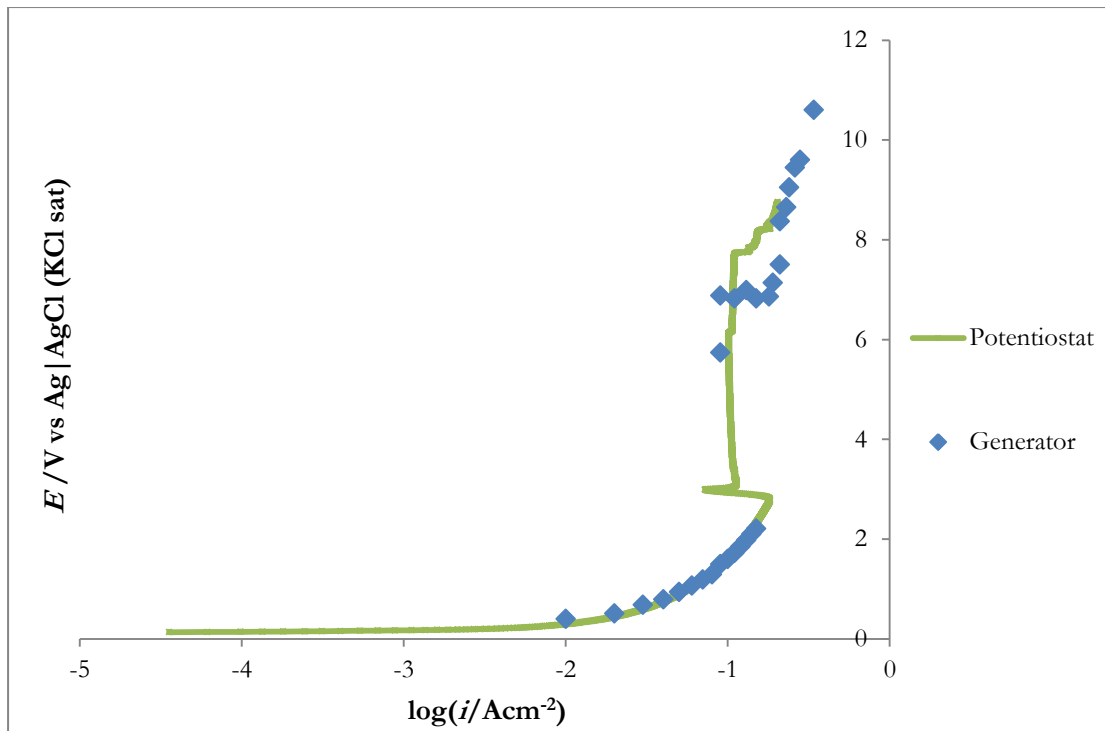


Σχήμα 3. 9: Ανοδική οξείδωση ηλεκτροδίου χαλκού σε υδατικό διάλυμα $5 \times 10^{-5} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ και 0.375 M CuSO_4 , $\text{pH}=3.5$, εντός Flat Cell, με ηλεκτρόδια χαλκού (εργασίας και βοηθητικό) και $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{KCl sat})$ (αναφοράς) και ρυθμό σάρωσης 5 mV/s (κυανή καμπύλη). Επιβολή διαδοχικών τιμών δυναμικού-ρεύματος μέσω γεννήτριας στο ίδιο διάλυμα εντός Flat Cell, με ηλεκτρόδια χαλκού (εργασίας και βοηθητικό) (πορτοκαλί σημεία).

3. 5. 2 Ποιοτικές παρατηρήσεις σε ουδέτερο περιβάλλον

Στο Σχ. 3.10 παρουσιάζεται η καμπύλη ανοδικής οξείδωσης του ηλεκτροδίου χαλκού σε ουδέτερο pH (πράσινη καμπύλη). Και εδώ η ομοιότητα της καμπύλης με τις αντίστοιχες των σχημάτων 3.1 και 3.9 είναι αξιοσημείωτη, γεγονός που υποδεικνύει παρόμοια συμπεριφορά του χαλκού σε όξινο και ουδέτερο περιβάλλον.

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος μετρήθηκε πριν την έναρξη των δοκιμών ίσο με 135 mV . Η παθητική περιοχή εκτείνεται από τα 3 έως τα 8 V περίπου όπου το παθητικό ρεύμα λαμβάνει και πάλι τιμή $i_p \approx 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Στα 8 V παρατηρείται νέα αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, τάση την οποία φαίνεται να ακολουθούν και τα πειραματικά σημεία της ανοδικής οξείδωσης του χαλκού με χρήση γεννήτριας (μπλε σημεία). Η αύξηση του ρεύματος, όμως, δε συνοδεύεται από έκλυση φυσαλίδων στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Επομένως, και σε αυτό το pH φαίνεται να συμβαίνει μόνο διάλυση του χαλκού.



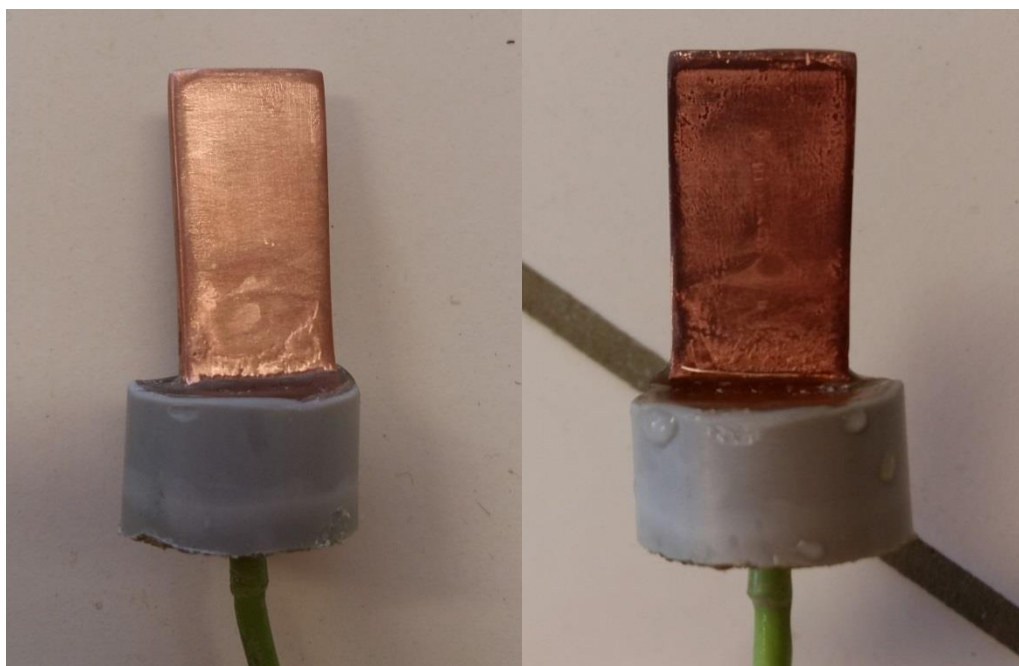
Σχήμα 3. 10: Καθοδική αναγωγή ηλεκτροδίου σε υδατικό διάλυμα περιεκτικότητας $5 \times 10^{-5} \text{ M NaOH}$ και 0.375 M CuSO_4 , $\text{pH}=7$, εντός Flat Cell, με ηλεκτρόδια χαλκού (εργασίας και βοηθητικό) και $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{KCl sat})$ (αναφοράς) και ρυθμό σάρωσης 5 mV/s (πράσινη καμπύλη). Επιβολή διαδοχικών τιμών δυναμικού-ρεύματος μέσω γεννήτριας στο ίδιο διάλυμα εντός Flat Cell, με ηλεκτρόδια χαλκού (εργασίας και βοηθητικό) (μπλε σημεία)

Προκειμένου να εξακριβωθεί η ηλεκτρόλυση ή μη του νερού σε υψηλότερες τιμές δυναμικού-ρεύματος πραγματοποιήθηκαν μεγαλύτερης κλίμακας δοκιμές στο διάλυμα $\text{pH} 3.5$ σε διάταξη όπως του Σχ. 2.2. Σκοπός αυτών ήταν η συλλογή του παραγόμενου αερίου οξυγόνου που θα υποδείκνυε την οξείδωση του νερού παράλληλα με τη διάλυση του χαλκού. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρατηρήθηκε έλυση αερίου η οποία, αρχικά, θεωρήθηκε ότι αντιστοιχεί σε παραγωγή αερίου οξυγόνου. Ωστόσο, αφήνοντας το διάλυμα να επανέλθει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά το τέλος της μέτρησης το αέριο υγροποιήθηκε. Συνεπώς, το αέριο παράχθηκε λόγω της σημαντικής αύξησης της θερμοκρασίας και εξάτμισης μέρους του διαλύματος. Άρα αποδείχθη τελικά ότι δεν παράγεται αέριο οξυγόνο, δηλαδή δε λαμβάνει χώρα οξείδωση του νερού σε καμία τιμή επιβαλλόμενου ρεύματος στο συγκεκριμένο κύκλωμα. Εντούτοις, παρατηρούνταν συνεχής σχηματισμός και καταβύθιση του στρώματος οξειδίου. Επιπλέον, το pH των διαλυμάτων μετρούνταν και μετά το πέρας των πειραμάτων ώστε να εξακριβωθεί η σταθερότητα της τιμής του κατά τη διάρκεια των δοκιμών.

Με αυτά τα πειράματα εξακριβώθηκε, επίσης, ο σχηματισμός στρώματος CuO στο ανοικτό κύκλωμα. Στο Σχ. 3.11 απεικονίζεται το ηλεκτρόδιο γείωσης προτού εισαχθεί στο διάλυμα περιεκτικότητας $5 \times 10^{-5} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ και 0.375 M CuSO_4 , δηλαδή σε pH ίσο με 3.5, και αφότου έχει παραμείνει στο εν λόγω διάλυμα για χρονικό διάστημα περίπου 20 λεπτών

χωρίς το κελί να διαρρέεται από ρεύμα. Το οξείδιο έχει σχηματιστεί ανομοιόμορφα σε όλη την έκταση του ηλεκτροδίου, καλύπτοντας αισθητά την επιφάνεια του μετάλλου. Στο περιγράμμα παρατηρείται πυκνότερο στρώμα CuO καθώς το ανοδικό ρεύμα στο περιγράμμα έχει αρκετά μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με την υπόλοιπη επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Εφόσον η συμπεριφορά του ηλεκτροδίου χαλκού είναι παρόμοια σε όξινο και ουδέτερο περιβάλλον, τα παραπάνω αποτελέσματα ισχύουν και για τιμή pH ίση με 7.



Σχήμα 3. 11: Ηλεκτρόδιο γείωσης προτού εισαχθεί σε διάλυμα περιεκτικότητας $5 \times 10^{-5} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ και 0.375 M CuSO_4 , $\text{pH}=3.5$, (αριστερά) και το ίδιο ηλεκτρόδιο έχοντας παραμείνει στο διάλυμα χωρίς την επιβολή δυναμικού ή ρεύματος (δεξιά).

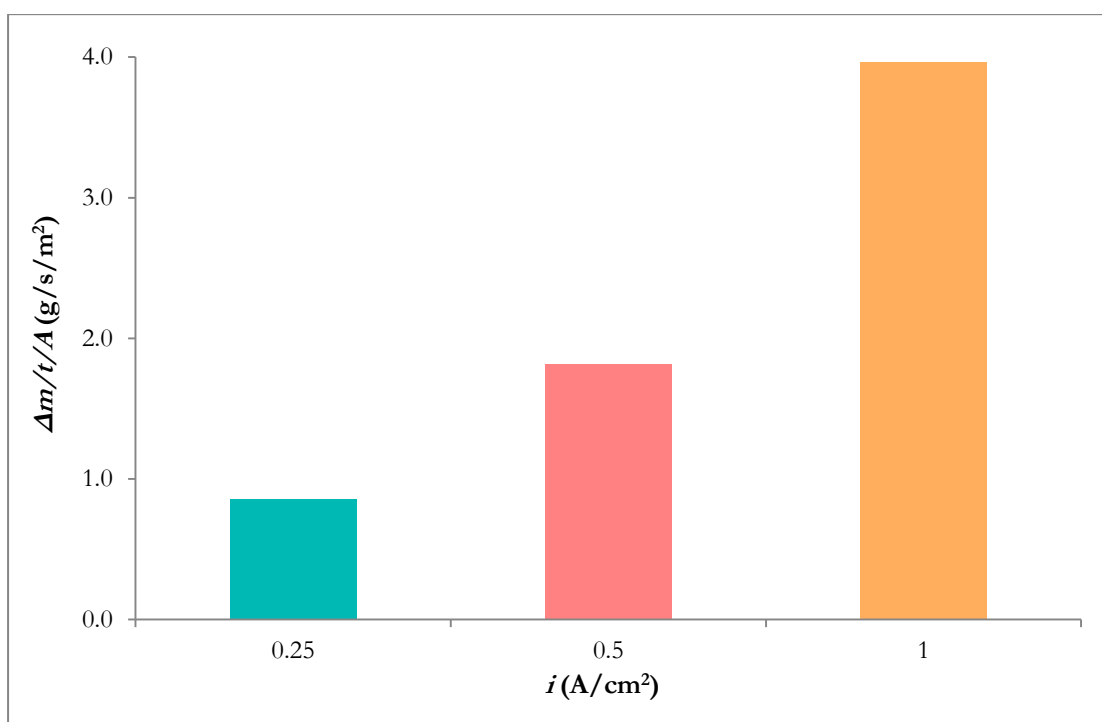
3. 5. 3 Ρυθμός διάλυσης ηλεκτροδίου χαλκού σε όξινο περιβάλλον

Έχοντας διαπιστώσει πλέον ότι λαμβάνει χώρα μόνο διάλυση του χαλκού σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, επιδιώκεται ο ποσοτικός προσδιορισμός του ρυθμού διάλυσης αυτού. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δύο διαφορετικές τιμές pH, 3.5 και 7, και σε τρεις τιμές πυκνότητας ρεύματος για καθορισμένα χρονικά διαστήματα σε παρόμοια πειραματική διάταξη με αυτήν που απεικονίζεται στο Σχ. [2.2](#).

Η πρώτη σειρά μετρήσεων έγινε σε τιμή pH ίση με 3.5 και σε πυκνότητες ρεύματος ίσες με 0.25 A/cm^2 , 0.5 A/cm^2 και 1 A/cm^2 . Επιπλέον, το φορτίο που επιβαλλόταν στο ηλεκτρόδιο γείωσης ήταν σταθερό και ίσο με 1344 C . Επεξηγηματικά, στο πρώτο πείραμα επιβλήθηκε

τιμή ρεύματος ίση με 2.24A, δηλαδή $i=0.25\text{A}/\text{cm}^2$, για 10 λεπτά και υπολογίστηκε απώλεια μάζας 0.46g. Στο δεύτερο η τιμή ρεύματος τέθηκε ίση με 4.48A, $i=0.5\text{A}/\text{cm}^2$, για 5 λεπτά και η απώλεια μάζας προέκυψε ίση με 0.4888g. Στο τελευταίο επιβλήθηκε τιμή ρεύματος ίση με 8.96A, δηλαδή $i=1\text{A}/\text{cm}^2$, για 2.5 λεπτά και υπολογίστηκε απώλεια μάζας 0.5325g. Συνολικά τα αποτελέσματα αναπαρίστανται στο Σχ. 3.12, όπου απεικονίζεται ο ρυθμός διάλυσης ανά μονάδα επιφάνειας του χαλκού ($\text{g}/\text{s}/\text{m}^2$) για κάθε τιμή πυκνότητας ρεύματος. Όπως φαίνεται, ο ανοιγμένος ρυθμός διάλυσης για $i=1\text{A}/\text{cm}^2$ ($3.962\text{g}/\text{s}/\text{m}^2$) είναι περίπου διπλάσιος του αντίστοιχου για $i=0.5\text{A}/\text{cm}^2$ ($1.817\text{g}/\text{s}/\text{m}^2$) ο οποίος με τη σειρά του είναι περίπου διπλάσιος αυτού για $i=0.25\text{A}/\text{cm}^2$ ($0.856\text{g}/\text{s}/\text{m}^2$). Αυτή η διαπίστωση αποτελεί μία ακόμα επιβεβαίωση ότι επαληθεύεται ο νόμος του Faraday,

$$\frac{1}{A} \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{\nu_k i}{nF} \quad (4.40)$$

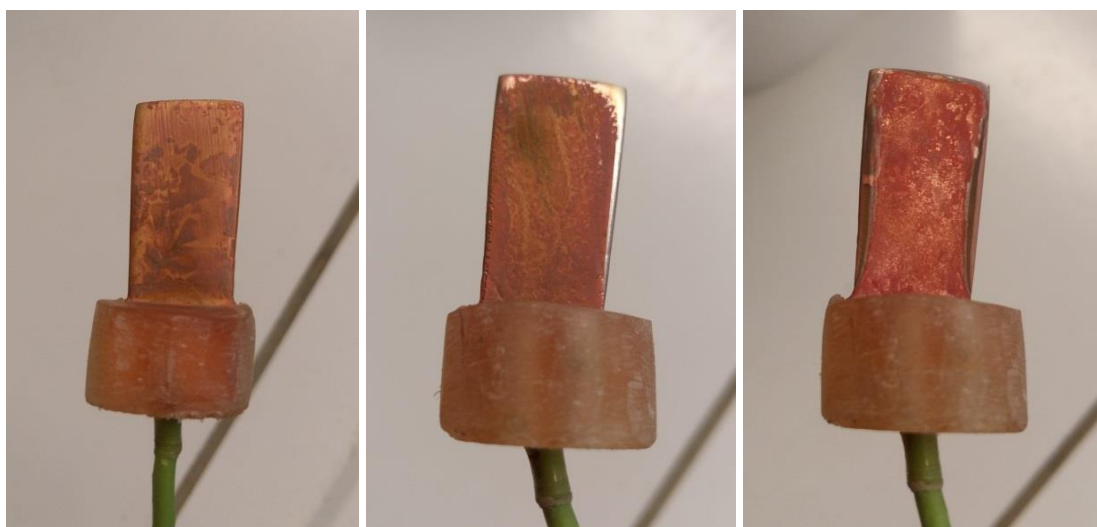


Σχήμα 3. 12: Ρυθμός διάλυσης ανά μονάδα επιφάνειας ηλεκτροδίου χαλκού ($\text{g}/\text{s}/\text{m}^2$) υποβαλλόμενου σε τρεις διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος, $i=0.25\text{A}/\text{cm}^2$ (κυανή στήλη), $i=0.5\text{A}/\text{cm}^2$ (ροζ στήλη) και $i=1\text{A}/\text{cm}^2$ (πορτοκαλί στήλη). Εντός διαλύματος $5 \times 10^{-5} \text{M H}_2\text{SO}_4$ και 0.375M CuSO_4 , $\text{pH}=3.5$, με βοηθητικό ηλεκτρόδιο χαλκού (κάθοδος)

Στο Σχ. 3.13 απεικονίζονται τα ηλεκτρόδια χαλκού έπειτα από την έκθεσή τους στις προαναφερόμενες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Από τα αριστερά προς τα δεξιά αυξάνεται το επιβαλλόμενο ρεύμα και, όπως φαίνεται, η διάβρωση του ηλεκτροδίου. Ιδιαίτερα το ηλεκτρόδιο που έχει υποβληθεί σε πυκνότητα ρεύματος ίση με $1\text{A}/\text{cm}^2$ (δεξιά εικόνα)

παρουσιάζει την πιο έντονη φθορά και τη μεγαλύτερη ανομοιομορφία στην επιφάνεια. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται διότι σε χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος η διάλυση λαμβάνει χώρα στο μεγαλύτερο βαθμό στο περίγραμμα του ηλεκτροδίου, ενώ στην κύρια επιφάνεια παραμένει η επίστρωση του Cu_2O (χρυσοπράσινου χρώματος) η οποία διαλύεται και ανασχηματίζεται με μικρότερο ρυθμό. Δηλαδή, στις άκρες του ηλεκτροδίου υπάρχει μία συσσώρευση ρεύματος σε σχέση με την υπόλοιπη επιφάνεια κάτι το οποίο διακρίνεται και στην ενδιάμεση και τη δεξιά εικόνα του σχήματος, όπου το περίγραμμα διαφοροποιείται της κύριας επιφάνειας.

Αντιθέτως, σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος η επιφάνεια του περιγράμματος δεν αρκεί για να διαλύσει την προβλεπόμενη ποσότητα χαλκού. Ως επακόλουθο, αφενός τα όρια του περιγράμματος διευρύνονται και αφετέρου αυξάνεται ο ρυθμός διάλυσης του στρώματος οξειδίου στην κύρια επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Από κάποια τιμή πυκνότητας ρεύματος και άνω ο ρυθμός σχηματισμού του Cu_2O θα είναι ίσος ή μικρότερος του ρυθμού διάλυσής του, καταλήγοντας στη δεξιά εικόνα του Σχ. [3.13](#), όπου δεν παρατηρείται πλέον η επίστρωση του οξειδίου.

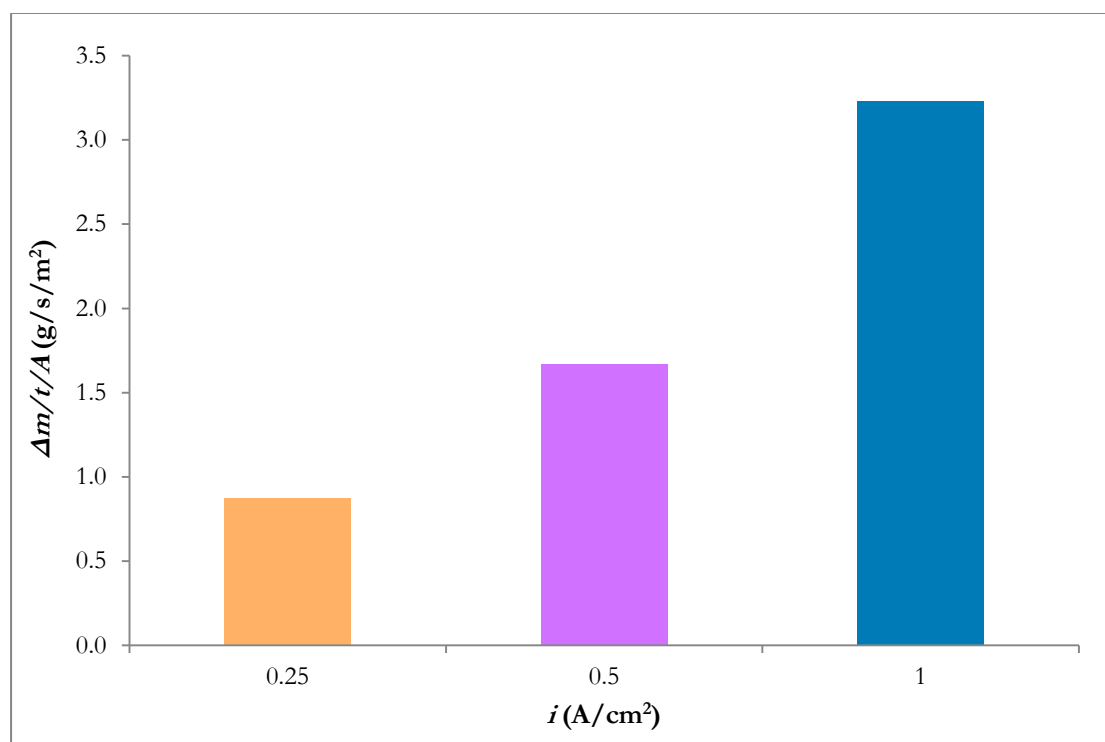


Σχήμα 3. 13: Ηλεκτρόδιο χαλκού έπειτα από έκθεση σε πυκνότητες ρεύματος $i=0.25\text{A}/\text{cm}^2$ για 10min (αριστερά), $i=0.5\text{A}/\text{cm}^2$ για 5min (κέντρο), $i=1\text{A}/\text{cm}^2$ για 2.5min (δεξιά) εντός διαλύματος $5 \times 10^{-5}\text{M H}_2\text{SO}_4$ και 0.375M CuSO_4 , $\text{pH}=3.5$

3. 5. 4 Ρυθμός διάλυσης ηλεκτροδίου χαλκού σε ουδέτερο περιβάλλον

Η επόμενη σειρά μετρήσεων πραγματοποιήθηκε σε τιμή pH ίση με 7 και σε πυκνότητες ρεύματος ίσες με $0.25\text{A}/\text{cm}^2$, $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ και $1\text{A}/\text{cm}^2$ όπως και η προηγούμενη, δηλαδή με επιβαλλόμενο φορτίο ίσο με 1344C. Στο πρώτο πείραμα επιβλήθηκε τιμή ρεύματος ίση με 2.24A, δηλαδή $i=0.25\text{A}/\text{cm}^2$, για 10 λεπτά και υπολογίστηκε απώλεια μάζας 0.469g. Στο

δεύτερο η τιμή ρεύματος τέθηκε ίση με 4.48A , $i=0.5\text{A}/\text{cm}^2$, για 5 λεπτά και η απώλεια μάζας προέκυψε ίση με 0.449g . Στο τελευταίο επιβλήθηκε τιμή ρεύματος ίση με 8.96A , δηλαδή $i=1\text{A}/\text{cm}^2$, για 2.5 λεπτά και υπολογίστηκε απώλεια μάζας 0.434g . Συνολικά τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχ. 3.14, όπου απεικονίζεται ο ρυθμός διάλυσης ανά μονάδα επιφάνειας του χαλκού ($\text{g}/\text{s}/\text{m}^2$) για κάθε τιμή πυκνότητας ρεύματος. Και εδώ ο ανοιγμένος ρυθμός διάλυσης για $i=1\text{A}/\text{cm}^2$ ($3.229\text{g}/\text{s}/\text{m}^2$) προκύπτει περίπου διπλάσιος του αντίστοιχου για $i=0.5\text{A}/\text{cm}^2$ ($1.670\text{g}/\text{s}/\text{m}^2$) ο οποίος με τη σειρά του είναι περίπου διπλάσιος αυτού για $i=0.25\text{A}/\text{cm}^2$ ($0.872\text{g}/\text{s}/\text{m}^2$). Επίσης, οι ανοιγμένοι ρυθμοί διάλυσης του ηλεκτροδίου χαλκού έχουν μικρότερες τιμές των αντίστοιχων για $\text{pH}=3.5$ όπου το περιβάλλον είναι πιο διαβρωτικό.



Σχήμα 3. 14: Ρυθμός διάλυσης ανά μονάδα επιφάνειας ηλεκτροδίου χαλκού ($\text{g}/\text{s}/\text{m}^2$) υποβαλλόμενου σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος, $i=0.25\text{A}/\text{cm}^2$ (πορτοκαλί στήλη), $i=0.5\text{A}/\text{cm}^2$ (μοβ στήλη) και $i=1\text{A}/\text{cm}^2$ (μπλε στήλη), εντός διαλύματος $5 \times 10^{-5}\text{M NaOH}$ και 0.375M CuSO_4 , $\text{pH}=7$, με βοηθητικό ηλεκτρόδιο χαλκού (κάθοδος)

Στο Σχ. 3.15 απεικονίζονται τα ηλεκτρόδια χαλκού έπειτα από την έκθεσή τους στις προαναφερόμενες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Στις τιμές ίσες με $0.25\text{A}/\text{cm}^2$ (αριστερή εικόνα) και $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ (ενδιάμεση εικόνα) είναι διακριτό το συναρμολοζόμενο στρώμα Cu_2O (χρυσοπράσινου χρώματος) και ιδιαίτερα στην πρώτη παρουσιάζεται μία σχεδόν ομοιόμορφη κάλυψη της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Αυτό όπως αναλύθηκε παραπάνω αποδίδεται στο χαμηλό ρυθμό διάλυσης στην κύρια επιφάνεια του ηλεκτροδίου που δίνει χρόνο στο οξείδιο να διαμορφωθεί πάνω στην επιφάνεια εφόσον η αντίδραση λαμβάνει

χώρα με μεγαλύτερο ρυθμό στις άκρες του ηλεκτροδίου. Και στις τρεις περιπτώσεις το περίγραμμα του ηλεκτροδίου διαφοροποιείται αισθητά της υπόλοιπης επιφάνειας λόγω του υψηλότερου ρυθμού διάλυσης που σημειώνεται σε αυτό, κάτι το οποίο είναι πιο ευδιάκριτο στις εικόνες του Σχ. 3.15 από ότι σε αυτές του Σχ. 3.13.

Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν στο pH ίσο με 3.5, όσο αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος ελαττώνεται η ομοιομορφία της επιφάνειας του ηλεκτροδίου καθώς οι περιοχές του περιγράμματος -δηλαδή υψηλότερου ρυθμού διάλυσης- φαίνεται να εξαπλώνονται προς το εσωτερικό. Το στρώμα Cu_2O και πάλι δεν εμφανίζεται στην επιφάνεια του χαλκού που έχει υποβληθεί σε πυκνότητα ρεύματος ίση με $1\text{A}/\text{cm}^2$ (δεξιά εικόνα) λόγω της ταχύτατης διάρρηξης και καταβύθισής του. Το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο εξακολουθεί να παρουσιάζει, όπως αναμενόταν, την πιο έντονη φθορά.

Το pH των διαλυμάτων και στα δύο διαλύματα μετρούνταν και μετά το πέρας των πειραμάτων ώστε να εξακριβωθεί η σταθερότητα της τιμής του καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του κλειστού κυκλώματος.



Σχήμα 3. 15: Ηλεκτρόδιο χαλκού έπειτα από έκθεση σε πυκνότητες ρεύματος $i=0.25\text{A}/\text{cm}^2$ για 10min (αριστερά), $i=0.5\text{A}/\text{cm}^2$ για 5min (κέντρο), $i=1\text{A}/\text{cm}^2$ για 2.5min (δεξιά) εντός διαλύματος $5 \times 10^{-5}\text{M NaOH}$ και 0.375M CuSO_4 , $\text{pH}=7$

3. 6 Επίδραση καθόδου χαλκού σε μεταλλικό αντικείμενο

Έχοντας μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τη λειτουργία μίας γείωσης που διαρρέεται από παλμό συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος υψηλής έντασης, επόμενος στόχος ήταν η εξέταση της επίδρασής της σε μεταλλικά υλικά πλησίον αυτής. Για τον προκειμένο σκοπό, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτροχημικό κελί με αγώγιμο μέσο χρώμα ειδικής αντίστασης

41KΩ·cm, με χαμηλή περιεκτικότητα σε NaCl, και δύο χαλύβδινες ράβδοι, μία σκουριασμένη και μία στην οποία το μέταλλο ήταν εκτεθειμένο. Η πειραματική διάταξη που αξιολογήθηκε περιγράφεται στην παράγραφο 2.3.

Στο σύστημα επιβλήθηκαν τρεις διαφορετικές τιμές πυκνότητας ρεύματος, $i=0.03\text{A}/\text{cm}^2$, $i=0.017\text{A}/\text{cm}^2$ και $i=0.008\text{A}/\text{cm}^2$, για χρονικό διάστημα ίσο με 34 λεπτά σε κάθε δοκιμή, προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά των ράβδων. Ειδικότερα, κατά την πρώτη μέτρηση εφαρμόστηκε ρεύμα ίσο με 1.8A, δηλαδή $i=0.03\text{A}/\text{cm}^2$, και υπολογίστηκαν οι απώλειες μάζας στην καθαρή και στη σκουριασμένη ράβδο ίσες με 0.093g και 0.067g αντίστοιχα. Συνεχίζοντας, επιβλήθηκε τιμή ρεύματος ίση με 1A, δηλαδή $i=0.017\text{A}/\text{cm}^2$, και οι απώλειες μάζας προέκυψαν ίσες με 0.061g για το καθαρό μέταλλο και 0.037g για το σκουριασμένο. Κατά την τελευταία μέτρηση η τιμή ρεύματος τέθηκε ίση με 0.5A, δηλαδή $i=0.008\text{A}/\text{cm}^2$, και υπολογίστηκαν οι απώλειες μάζας στη μεταλλική και στη σκουριασμένη ράβδο ίσες με 0.019g και 0.021g αντίστοιχα. Μεταξύ των πειραμάτων οι δύο ράβδοι υποβάλλονταν σε καθαρισμό προς απομάκρυνση της επίστρωσης του οξειδίου.

Τα Σχ. 3.16 και 3.17 παρουσιάζουν την καθαρή χαλύβδινη και τη σκουριασμένη ράβδο μετά το πέρας του πρώτου πειράματος και αφότου έχει απομακρυνθεί η υγρασία τους με αέριο άζωτο. Ιδιαίτερα στο Σχ. 3.17 φαίνεται ότι στην πλευρά της μεταλλικής ράβδου που βρίσκεται απέναντι της γείωσης (κάθοδος) έχει σχηματιστεί στρώμα οξειδίου του σιδήρου (Fe_2O_3), ενώ στην πλευρά αντίκρου του φύλλου χαλκού (άνοδος) εξακολουθεί να είναι εκτεθειμένο το μέταλλο. Το προκειμένο εύρημα αποδεικνύει ότι η ράβδος μεταξύ ανόδου και καθόδου λειτουργεί ως διπολικό ηλεκτρόδιο (bipolar electrode). Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 1.7, αυτό σημαίνει ότι στη μία πλευρά της ράβδου λαμβάνει χώρα η οξείδωση του σιδήρου, ενώ στην άλλη κάποια αναγωγή, πιθανόν των κατιόντων υδρογόνου προς αέριο H_2 . Κατ' επέκταση, οποιοδήποτε μεταλλικό αντικείμενο τοποθετηθεί ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο θα αποκτήσει ανάλογη συμπεριφορά, δηλαδή θα υπόκειται διάβρωση από τη μία πλευρά η οποία θα αναστέλλεται μερικώς από το σχηματισμό στρώματος οξειδίου, ενώ από την άλλη πλευρά θα παραμένει ανέπαφο.

Το ίδιο παρατηρήθηκε και στην ήδη σκουριασμένη ράβδο, όμως εφόσον ο διαχωρισμός της ανοδικής από την καθοδική επιφάνεια ήταν πιο ευδιάκριτος στο καθαρό μέταλλο, χρησιμοποιήθηκε η δεύτερη στην επίδειξη αποτελεσμάτων του Σχ. 3.17. Ακόμα, επιλέχθηκαν εικόνες των ράβδων έπειτα από έκθεσή τους στη μεγαλύτερη εκ των επιβαλλόμενων τιμή πυκνότητας ρεύματος προκειμένου να είναι πιο εμφανής ο διαχωρισμός της ανοδικής και καθοδικής περιοχής της ράβδου. Στο σημείο αυτό θα πρέπει, επίσης, να σημειωθεί ότι οι εφαρμοσμένες τιμές πυκνότητας ρεύματος έχουν υπολογιστεί ως προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου γείωσης, δηλαδή ως προς τα 60.4cm^2 , καθώς μελετάται η απόκριση του περιβάλλοντος της γείωσης σε καθορισμένες πυκνότητες ρεύματος που διαρρέουν την ίδια τη γείωση.



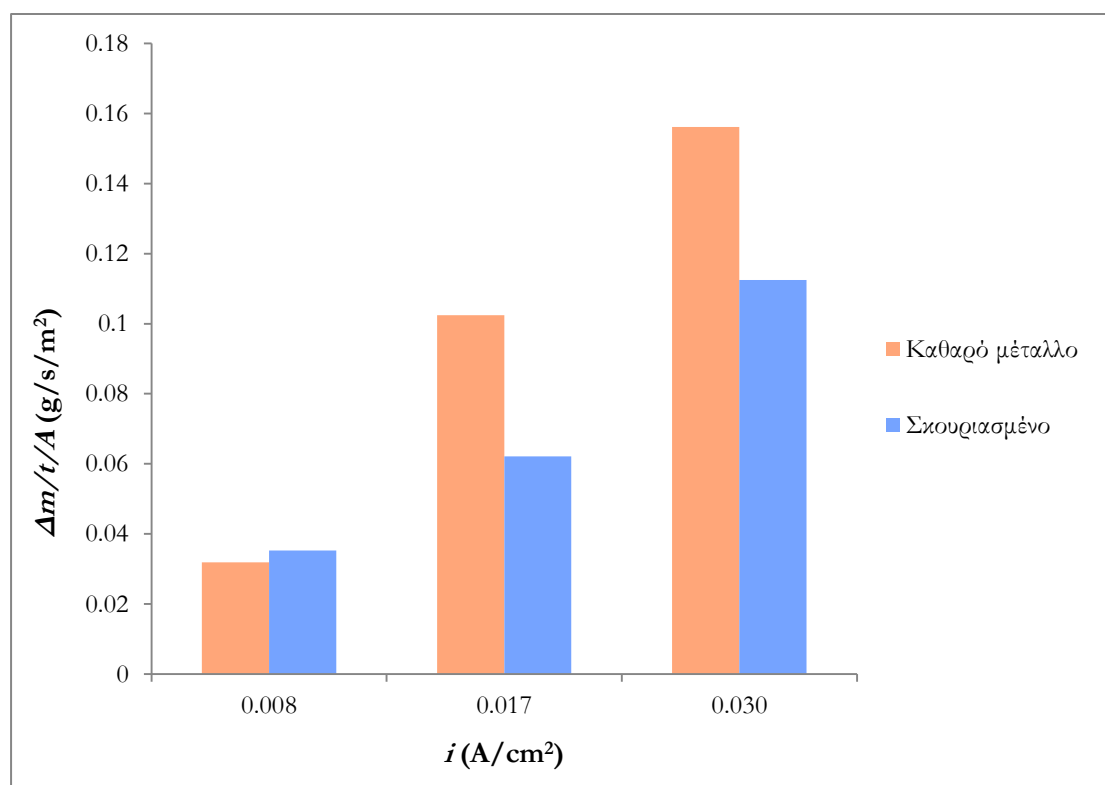
Σχήμα 3. 16: Καθαρή χαλύβδινη (επάνω) και σκουριασμένη (κάτω) ράβδοι έπειτα από έκθεση σε πυκνότητα ρεύματος $i=0.03\text{A}/\text{cm}^2$ για 34 λεπτά, εντός χώματος ειδικής αγωγιμότητας $41\text{K}\Omega\cdot\text{cm}$ με φύλλο χαλκού ως άνοδο και ηλεκτρόδιο γείωσης ως κάθοδο



Σχήμα 3. 17: Καθαρή χαλύβδινη ράβδος έπειτα από έκθεση σε πυκνότητα ρεύματος $i=0.03\text{A}/\text{cm}^2$ για 34 λεπτά, εντός χώματος ειδικής αγωγιμότητας $41\text{K}\Omega\cdot\text{cm}$ με φύλλο χαλκού ως άνοδο και ηλεκτρόδιο γείωσης ως κάθοδο

Στο Σχ. 3.18 παρουσιάζονται οι ρυθμοί διάλυσης ανοιγμένοι ανά μονάδα επιφάνειας των ράβδων στις διαφορετικές τιμές πυκνοτήτων ρεύματος. Οι ανοιγμένοι ρυθμοί απώλειας μάζας του καθαρού μετάλλου προκύπτουν υψηλότεροι αυτών του σκουριασμένου για $i=0.03\text{A/cm}^2$ και $i=0.017\text{A/cm}^2$, ενώ για $i=0.008\text{A/cm}^2$ είναι σχεδόν ίσοι, με του σκουριασμένου να υπερέχει ελάχιστα. Το τελευταίο οφείλεται στο ότι η απώλεια μάζας είναι αρκετά μικρή ώστε να υπάρχει πιθανότητα, στην περίπτωση της σκουριασμένης ράβδου, να απομακρύνθηκε και ελάχιστη ποσότητα του ήδη υπάρχοντος οξειδίου. Επομένως, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για πυκνότητα ρεύματος ίση με 0.008A/cm^2 είναι επισφαλής και μπορούν να αγνοηθούν.

Τα υπόλοιπα αποκαλύπτουν μία αναμενόμενη τάση μεταξύ της σιδερένιας και της σκουριασμένης ράβδου, καθώς το οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3) παθητικοποιεί το χάλυβα. Στο καθαρό μέταλλο, έως ότου σχηματιστεί το Fe_2O_3 , ο ρυθμός απώλειας μάζας είναι υψηλότερος αφού όλη η επιφάνεια της ράβδου είναι εκτεθειμένη στο ρεύμα που φθάνει από τη γείωση. Αντιθέτως, στο σκουριασμένο μέταλλο όπου το στρώμα οξειδίου είναι ήδη υπάρχον, η διάλυση του σιδήρου παρεμποδίζεται μερικώς από την αρχή του πειράματος. Η διαφορά μεταξύ των ρυθμών διάλυσης, συνεπώς, έγκειται στο χρόνο διαμόρφωσης του Fe_2O_3 επάνω στην επιφάνεια της σιδερένιας ράβδου. Συμπληρωματικά, όπως αναμένεται, οι ρυθμοί διάλυσης και των δύο ράβδων αυξάνονται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος.



Σχήμα 3. 18: Ρυθμός απώλειας μάζας ανά μονάδα επιφάνειας (g/s/m^2) χαλύβδινων ράβδων καθαρού μετάλλου (πορτοκαλί στήλες) και σκουριασμένου (μπλε στήλες) υποβαλλόμενες σε διαφορετικές πυκνότητες ρεύματος, από αριστερά προς τα δεξιά: $i=0.03\text{A/cm}^2$,

$i=0.017\text{A}/\text{cm}^2$ και $i=0.008\text{A}/\text{cm}^2$, εντός χώματος ειδικής αγωγιμότητας $41\text{K}\Omega\cdot\text{cm}$ με φύλλο χαλκού ως άνοδο και ηλεκτρόδιο γείωσης ως κάθοδο

Το Σχ. 3.19 απεικονίζει τη χαλύβδινη ράβδο των Σχ. 3.16 και 3.17 αφότου έχει αφεθεί σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον για 1 ημέρα μετά από το πείραμα. Το χρώμα του οξειδίου φαίνεται να έχει μεταβληθεί και προσομοιάζει πλέον το χρώμα της σκουριασμένης ράβδου. Συνεπώς, ένα μεταλλικό αντικείμενο που θα τοποθετηθεί μεταξύ ανόδου και καθόδου θα έχει ανάλογη συμπεριφορά προς την καθαρή χαλύβδινη ράβδο την πρώτη φορά που θα δεχθεί το διερχόμενο από τη γείωση φορτίο. Εντούτοις, τις επακόλουθες φορές που θα είναι αποδέκτης φορτίου από τη γείωση θα αποκριθεί όπως η σκουριασμένη ράβδος, δηλαδή ο ρυθμός διάλυσής του σε περίπτωση επιβολής ίδιας τιμής φορτίου θα είναι χαμηλότερος. Εφόσον η διάρκεια ενός παλμού συνεχούς ρεύματος υψηλής τάσης είναι καθορισμένη - μικρότερη από 1s, ίδια τιμή φορτίου συνεπάγεται ίδια τιμή επιβαλλόμενου ρεύματος στη γείωση, άρα και στο μεταλλικό αντικείμενο.

Οι ανοιγμένοι ρυθμοί απώλειας μάζας έχουν σχετικά υψηλές τιμές καθώς οι ράβδοι έχουν τοποθετηθεί σε ιοντική απόσταση από τη γείωση. Σε πραγματικές συνθήκες οι αποστάσεις μεταξύ μεταλλικών κατασκευών και γείωσης είναι πολύ μεγαλύτερες και, συνήθως, δεν υπάρχει μόνο μία μεταλλική κατασκευή που να γίνεται αποδέκτης όλου του φορτίου της γείωσης. Δηλαδή, οι πραγματικοί ρυθμοί διάλυσης θα είναι αρκετά μικρότεροι από τους υπολογισμένους για τις αντίστοιχες πυκνότητες ρεύματος.



Σχήμα 3. 19: Σιδερένια ράβδος έπειτα από έκθεση σε πυκνότητα ρεύματος $i=0.03\text{A}/\text{cm}^2$ για 34 λεπτά, εντός χώματος ειδικής αγωγιμότητας $41\text{K}\Omega\cdot\text{cm}$ με φύλλο χαλκού ως άνοδο και ηλεκτρόδιο γείωσης ως κάθοδο και έχοντας αφεθεί σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον για 1 ημέρα μετά τη μέτρηση

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της μελέτης, μπορούμε να προβούμε στα παρακάτω συμπεράσματα. Τα ηλεκτρόδια χαλκού μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια γείωσης σε δίκτυα HVDC, καθώς ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις για υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Σε αλκαλικό περιβάλλον, μάλιστα, διαπιστώθηκε ότι σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος και δυναμικού, στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια λαμβάνει χώρα οξείδωση του νερού. Επεξηγηματικά, ο χαλκός προστατεύεται από τη διάλυση, καθώς μεγάλο ποσοστό του ρεύματος καταναλώνεται προς την ηλεκτρόλυση του νερού. Αυτό αναστέλλει τη φθορά του ηλεκτροδίου καθιστώντας το λειτουργικό για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

Αντίθετα, σε όξινα pH διαπιστώθηκε ότι δε συμβαίνει οξείδωση του νερού, παρά μόνο εντείνεται η διάλυση του χαλκού σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Συνεπώς, ελαττώνεται ο χρόνος ζωής του ηλεκτροδίου σε σχέση με τη λειτουργία του σε αλκαλικό περιβάλλον. Επιπλέον, προκειμένου το ηλεκτρόδιο να φθάσει τις απαιτούμενες τιμές ρεύματος μεταπίπτει σε τιμές δυναμικού υψηλότερες των 10V, ενώ σε αλκαλικό pH επιτρέπει τη διέλευση μεγάλης πυκνότητας ρεύματος με υπέρταση που δεν ξεπερνά τα 2V.

Και στις δύο περιπτώσεις υπολογίστηκαν οι ανοδικοί συντελεστές Tafel που αντιστοιχούν στην ηλεκτρόλυση του νερού και στην οξείδωση του χαλκού αντίστοιχα. Μέσω αυτών εξακριβώθηκαν οι μηχανισμοί που διέπουν τις εν λόγω αντιδράσεις και προέκυψε η εξάρτηση του συνολικού ανοδικού ρεύματος από το δυναμικό. Επίσης, υπολογίστηκε το ρεύμα ανταλλαγής και το δυναμικό διάβρωσης σε κάθε περίπτωση.

Το ηλεκτρόδιο χαλκού παρουσίαζε παρόμοια καθοδική συμπεριφορά σε όξινο και αλκαλικό περιβάλλον. Δηλαδή, παρατηρήθηκε η αναγωγή των επιφανειακών στρωμάτων (οξειδίων ή υδροξειδίων) καθώς και η αναγωγή των ιόντων υδρογόνου σε όξινο pH και του νερού σε αλκαλικό, προς αέριο υδρογόνο. Έπειτα, υπολογίστηκε ο καθοδικός συντελεστής Tafel για την αναγωγή προς αέριο υδρογόνο και διαπιστώθηκε ο μηχανισμός της προκείμενης αντίδρασης, αφού πρόκειται στην ουσία για την ίδια αντίδραση σε διαφορετικά pH.

Για λόγους σύγκρισης μελετήθηκε και η συμπεριφορά του ανοξειδωτού χάλυβα στις ίδιες συνθήκες. Κατά την ανοδική λειτουργία του χάλυβα σε όξινο pH, στην επιφάνειά του λαμβάνει χώρα οξείδωση του νερού. Ο ίδιος ο χάλυβας παραμένει παθητικοποιημένος και πριν την ηλεκτρόλυση του νερού, καθώς διαρρέεται από πολύ χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, και μετά, καθώς μεγάλο ποσοστό του ρεύματος καταναλώνεται προς την οξείδωση του νερού. Επομένως, σε όξινο περιβάλλον το ηλεκτρόδιο χάλυβα παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με το ηλεκτρόδιο χαλκού. Θα πρέπει να σημειωθεί, όμως, ότι στην παρούσα μελέτη δεν εξετάστηκε ο ρυθμός ανοδικής ηλεκτροδιάλυσης του χάλυβα που πιθανόν να λαμβάνει χώρα, ούτε η αντοχή του στη διάβρωση.

Σε αλκαλικό pH εμφανίζει αντίστοιχη απόκριση με αυτή του χαλκού. Επιπλέον, ο ανοξειδωτος χάλυβας επιτρέπει τη διέλευση μεγάλης πυκνότητας ρεύματος με υπέρταση που δεν ξεπερνά τα 2V σε οποιοδήποτε συνθήκες. Συνεπώς, το ηλεκτρόδιο χάλυβα μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο γείωσης σε δίκτυα HVDC με καλύτερη επίδοση από το αντίστοιχο του χαλκού σε όξινο περιβάλλον, λαμβάνοντας υπόψη μόνον τις ηλεκτροδιακές δράσεις στο συγκεκριμένο ηλεκτρολυτικό περιβάλλον. Επιπρόσθετα, υπολογίστηκαν οι ανοδικοί συντελεστές Tafel για την ηλεκτρόλυση του νερού και προσδιορίστηκε ο μηχανισμός της αντίδρασης αυτής σε κάθε pH.

Στη συνέχεια, έχοντας διαπιστώσει την οξείδωση του χαλκού σε όξινο περιβάλλον, υπολογίστηκε ο ρυθμός διάλυσης αυτού ανά μονάδα επιφάνειας ηλεκτροδίου, σε υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος σε όξινο και ουδέτερο pH, μιμούμενοι τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας. Απεδείχθη ότι ο ρυθμός διάλυσης είναι ευθέως ανάλογος του επιβαλλόμενου ρεύματος, δηλαδή επαληθεύεται ο νόμος Faraday. Ακόμα, παρατηρήθηκε η ηλεκτροδιάλυση του ηλεκτροδίου κατά την έκθεσή του σε αυτές τις πυκνότητες ρεύματος και διαπιστώθηκε, όπως αναμενόταν, ότι η φθορά του ηλεκτροδίου εντείνεται με την αύξηση του επιβαλλόμενου ρεύματος.

Τέλος, εξετάστηκε η επίδραση της καθοδικής λειτουργίας του ηλεκτροδίου χαλκού σε δύο λείες χαλύβδινες ράβδους πλησίον αυτού, μία καθαρής επιφάνειας και μία σκουριασμένης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι οι ράβδοι μεταξύ ανόδου και καθόδου συμπεριφέρονται ως διπολικά ηλεκτρόδια, σχηματίζοντας στρώμα οξειδίου στην πλευρά που βρίσκεται απέναντι της γείωσης. Επιπλέον, ο ρυθμός διάλυσης της σκουριασμένης ράβδου προέκυψε χαμηλότερος του αντίστοιχου της καθαρής, καθώς το στρώμα οξειδίου παθητικοποιεί το μέταλλο. Ακόμα, διαπιστώθηκε ότι αν η καθαρή ράβδος παραμείνει στο έδαφος μετά την πρώτη μέτρηση, θα έχει ανάλογη συμπεριφορά προς τη σκουριασμένη στις επόμενες.

Συνεπώς, ένα μεταλλικό υλικό πλησίον της γείωσης λειτουργεί σαν διπολικό ηλεκτρόδιο και έχει μεγαλύτερο ρυθμό διάλυσης την πρώτη φορά που δέχεται το διερχόμενο από τη γείωση φορτίο, σε σχέση με τις επόμενες. Ο ρυθμός διάλυσης εξαρτάται από το ελάχιστο υλικό, καθώς και τον αριθμό των λοιπών μεταλλικών υλικών που πλαισιώνουν τη γείωση και δέχονται μέρος του διερχόμενου από αυτήν φορτίο.

Συμπερασματικά, στην εργασία αυτή παρουσιάζεται μία πειραματική μεθολογία που μπορεί να ακολουθηθεί προκειμένου να χαρακτηριστούν τα υλικά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως γειώσεις σε δίκτυα συνεχούς ρεύματος υψηλής τάσης, σε ό,τι αφορά την ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά. Η προκείμενη μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε διαφορετικές συνθήκες pH και σύστασης ηλεκτρολυτικού διαλύματος ή εδάφους, που προσομοιάζουν κατά περίπτωση τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας.

Βιβλιογραφία

- [1] Cigre, «General Guidelines for HVDC electrode design,» 2017. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.cigre.cl/wp-content/uploads/2017/02/Brochure-Cigre-FRancia-HVDC-Electrones-675.pdf>. [Πρόσβαση Σεπτέμβριος 2019].
- [2] A. M. H. Kjørholt, «HVDC Transmission Using a Bipolar Configuration Composed of an LCC and MMC,» 2014. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://pdfs.semanticscholar.org/66f7/531d50751088c290c45293fb4af695764c45.pdf>. [Πρόσβαση September 2019].
- [3] «Electrical 4 U,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.electrical4u.com/high-voltage-direct-current-transmission/>. [Πρόσβαση September 2019].
- [4] S. Kamel, M. A. AboElHassan, M. Ebeed, J. Yu και F. Jurado, «Developed HVDC power injection model for power flow analysis with multi-control functions considering operating constraints,» *Electrical Engineering*, pp. <https://doi.org/10.1007/s00202-019-00759-z>, 2019.
- [5] Α. Καραντώνης, «Ηλεκτροχημικές αρχές της διάβρωσης των μετάλλων,» 2017. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://users.ntua.gr/antkar/notes/Corrosion-2017.pdf>. [Πρόσβαση Σεπτέμβριος 2019].
- [6] J. Bockris, A. Reddy, M. Gamboa-Aldeco και S. Edition, *Modern electrochemistry, Volume 2A*, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.
- [7] Α. Καραντώνης, *Βασικές Αρχές Ηλεκτροχημείας*, Αθήνα: Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα, 2015.
- [8] Landolt-Bornstein, *Electrochemistry, Subvolume A, Electrochemical Thermodynamics and Kinetics*, New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [9] H. H. Strehblow και B. Titze, «The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by ESCA and ISS,» *Electrochimica Acta*, τόμ. 25, pp. 839-850, 1980.
- [10] S. Nakayama, T. Notoya και T. Osakai, «Highly selective determination of copper corrosion products by voltammetric reduction in a strongly alkaline electrolyte,» *Analytical Sciences*, τόμ. 28, pp. 323-331, 2012.
- [11] S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata και T. Osakai, «Voltammetric characterization of oxide films formed on copper in air,» *Journal of Electrochemical Society*, τόμ. 148, pp. B467-B472, 2001.
- [12] J. Ambrose, R. G. Barradas και D. W. Shoesmith, «Investigations of copper in aqueous alkaline solutions by cyclic voltammetry,» *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, τόμ. 47, pp. 47-64, 1973.

- [13] M. Metikos-Hukovic, R. Babic και I. Paic, «Copper corrosion at various pH values with and without the inhibitor,» *Journal of Applied Electrochemistry*, τόμ. 30, pp. 617-624, 2000.
- [14] J. O. Bockris και B. E. Conway, *Modern Aspects of Electrochemistry*, New York: Plenum Press, 1969.
- [15] [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cu-pourbaix-diagram.svg>.
- [16] H. H. Strehblow και H. D. Speckmann, «Corrosion and layer formation of passive copper in alkaline solutions,» *Werkstoffe und Korrosion*, τόμ. 35, pp. 512-519, 1984.
- [17] D. Landolt, R. Acosta, R. H. Muller και C. W. Tobias, «An optical study of cathodic hydrogen evolution in high-rate electrolysis,» *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Technology*, τόμ. 117, pp. 839-845, 1970.
- [18] S. Hu και J. Gao, «Materials and physics of light-emitting electrochemical cells (LECs),» σε *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices*, Elsevier Science, 2018.
- [19] F. Mavre, «Bipolar electrodes: A useful tool for concentration, separation and detection of analytes in microelectrochemical systems,» *Analytical chemistry*, τόμ. 82, pp. 8766-8774, 2010.
- [20] Z. A. Fattah, «Applications of bipolar electrochemistry : from materials science to biological systems,» 2013. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00917770/document>. [Πρόσβαση 2019 September 2019].
- [21] G. Loget, D. Zigah, L. Bouffier, N. Sojic και A. Kuhn, «Bipolar electrochemistry: From materials science to motion and beyond,» *Accounts of chemical research*, τόμ. 46, pp. 2513-2523, 2013.
- [22] S. A. Awad, K. M. Kamel, Z. A. El-Hadi και H. A. Bayumi, «Mechanism of anodic dissolution of copper in aqueous acidified solutions of different anions,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, τόμ. 199, pp. 341-350, 1986.
- [23] D. K. Y. Wong, B. A. W. Coller και D. R. MacFarlane, «A kinetic model for the dissolution mechanism of copper in acidic sulfate solutions,» *Electrochimica Acta*, τόμ. 38, pp. 2121-2127, 1993.
- [24] W. W. H. X. K. J. W. Yonghong Lu, «Copper corrosion and anodic electrodisolution mechanisms in naturally aerated stagnant 0.5M H₂SO₄,» *Corrosion Science*, τόμ. 52, pp. 780-787, 2010.
- [25] H. D. Speckmann, M. M. Lohrengel, J. W. Schultze και H. H. Strehblow, «The growth and reduction of duplex oxide films on copper,» *Physical chemistry*, τόμ. 89, pp. 392-402, 1985.
- [26] M. R. Gennero de Chialvo και A. C. Chialvo, «Hydrogen evolution reaction: analysis of the Volmer-Heyrovsky-Tafel mechanism with a generalized adsorption model,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, τόμ. 372, pp. 209-223, 1994.

- [27] A. R. Kucernak και C. Zalitis, «General models for the electrochemical hydrogen oxidation and hydrogen evolution reactions: Theoretical derivation and experimental results under mass-transport free conditions,» *The Journal of Physical Chemistry*, τόμ. 120, pp. 10721-10745, 2016.
- [28] S. Nakayama, T. Notoya και T. Osakai, «Highly selective determination of copper corrosion products by voltammetric reduction in a strongly alkaline electrolyte,» *Analytical Sciences*, τόμ. 28, pp. 323-331, 2012.
- [29] R. G. B. D. W. S. J. Ambrose, «Investigations of copper in aqueous alkaline solutions by cyclic voltammetry,» *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 13 March 1973.
- [30] S. Nakayama, T. Kaji, M. Shibata, T. Notoya και T. Osakai, «Which is easier to reduce, Cu₂O or CuO?,» *Journal of the Electrochemical Society*, τόμ. 154, pp. C1-C6, 2006.